



TESIS - SK142502

**SINTESIS ZSM-5 HIERARKI DARI *RED MUD* PULAU
BINTAN : PENGARUH SUHU DAN WAKTU *AGING*
TERHADAP PEMBENTUKAN STRUKTUR PORI**

OMITA RISKI
NRP. 01211650010014

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc
Dr. Djoko Hartanto, M.Si

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ANORGANIK
DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS ILMU ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018



THESIS - SK142502

**SYNTHESIS OF HIERARCHICAL ZSM-5 FROM
BINTAN'S RED MUD : THE EFFECT OF AGING
TEMPERATURE AND TIME ON POROUS
STRUCTURE**

OMITA RISKI
NRP. 01211650010014

SUPERVISOR
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc
Dr. Djoko Hartanto, M.Si

MASTER PROGRAM
INORGANICS CHEMISTRY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018

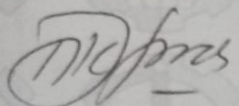
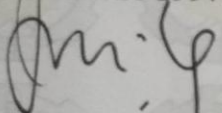
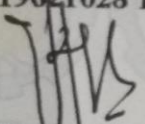
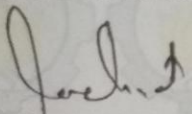

HALAMAN PENGESAHAN TESIS

Telah disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :
Omita Riski
NRP. 01211650010014

Tanggal Ujian : 3 Agustus 2018
Periode Wisuda : September 2018

Disetujui oleh :

- 
1. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. (Pembimbing I)
NIP. 19710616 199703 1 002
- 
2. Dr. Djoko Hartanto, M.Si. (Pembimbing II)
NIP. 19621028 198803 1 003
- 
3. Prof. Dr. Fahimah Martak, M.Si. (Penguji)
NIP. 19660703 199102 2 001
- 
4. Drs. Lukman Afmaja, M.Si., Ph.D. (Penguji)
NIP. 19610816 198903 1 001
- 
5. Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc. (Penguji)
NIP. 19590215 198701 1 001


Dekan
Fakultas Ilmu Alam
Prof. Dr. rer.nat Agus Rubiyanto, M.Eng.Sc.
NIP. 19650619 198903 1 001

**SINTESIS ZSM-5 HIERARKI DARI *RED MUD* PULAU
BINTAN : PENGARUH SUHU DAN WAKTU AGING
TERHADAP PEMBENTUKAN STRUKTUR PORI**

Nama : Omita Riski
NRP : 01211650010014
Jurusan : Kimia ITS
Pembimbing : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc
Dr. Djoko Hartanto, M.Si

ABSTRAK

Red mud adalah limbah berwarna coklat kemerahan dari pengolahan bauksit untuk proses produksi alumina. Kandungan alumina dan silika dalam *red mud* cukup tinggi yang berpotensi untuk digunakan sebagai bahan baku pada proses sintesis material berbasis aluminosilikat seperti ZSM-5 hierarki. Pada penelitian ini, ZSM-5 hierarki disintesis dengan *red mud* Pulau Bintan sebagai sumber alumina dan silika. Proses sintesis ZSM-5 hierarki dari *red mud* Pulau Bintan dilakukan variasi suhu (30, 50 dan 70 °C) dan waktu *aging* (6, 12 dan 24 jam) dengan penambahan TPAOH sebagai pengarah struktur dan CTABr sebagai *template* pengarah pori meso serta rasio molar $100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:1800\text{H}_2\text{O}:20\text{TPA}$. ZSM-5 hierarki yang disintesis selanjutnya dikarakterisasi dengan difraksi sinar X (XRD), spektroskopi inframerah (FTIR), adsorpsi-desorpsi N_2 dan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX). Keberadaan ikatan cincin rangkap lima dari struktur pentasil zeolit, dan luas permukaan dan volume mesopori yang tinggi telah diamati pada sampel dengan perlakuan *aging* pada suhu 30, 50 dan 70°C selama 6, 12 dan 24 jam. Sampel dengan perlakuan *aging* pada suhu 30°C selama 24 jam memiliki pori meso yang seragam dengan luas permukaan meso (S_{meso}) 42,15 m²/g.

Kata kunci: *Red mud*, ZSM-5 hieraki, suhu *aging*, waktu *aging* dan hidrotermal

SYNTHESIS OF HIERARCHICAL ZSM-5 FROM BINTAN'S RED MUD : THE EFFECT OF AGING TEMPERATURE AND TIME ON POROUS STRUCTURE

Name : Omita Riski
Student Identity Number : 01211650010014
Department : Chemistry of ITS
Supervisor : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc
Dr. Djoko Hartanto, M.Si

ABSTRACT

Red mud is brown reddish bauxite residue from alumina production. The content of alumina and silica in red mud is high enough that it is potential to be used as a raw material for the synthesis of aluminosilicate-based materials such as hierarchical ZSM-5. In this research, the synthesis of hierarchical ZSM-5 using Bintan's red mud as alumina and silica source. The materials is synthesized with some variation of aging temperatures (30, 50 and 70 °C) and times (6, 12 and 24 hours) along with the addition of TPAOH as organic structure directing agent and CTABr as mesoporous template. The synthesized product will be characterized with X-ray Diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), adsorption-desorption N₂ and Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX). The presence of double 5-ring of the pentasil zeolite, large mesopores surface area and pore volume have observed on the samples with aging treatment at 30, 50 and 70°C for 6, 12 and 24 hours. Sample that aged at 30°C for 24 hours have uniform mesopores with external surface area (S_{ext}) 42.15 m²/g.

Keywords: Red mud, hierarchical ZSM-5, aging temperature, aging time and hydrothermal

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	iii
ABSTRAK.....	iv
ABSTRACT.....	v
DAFTAR ISI.....	vi
DAFTAR GAMBAR.....	viii
DAFTAR TABEL.....	x
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Ruang Lingkup Penelitian.....	4
1.5 Manfaat Penelitian.....	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Limbah Bauksit (<i>Red Mud</i>).....	5
2.2 Pemanfaatan <i>Red Mud</i>	7
2.3 Alkali Fusi.....	8
2.4 Zeolit.....	10
2.4.1 ZSM-5.....	12
2.4.2 Sintesis ZSM-5 Hierarki.....	14
2.5 Metode Hidrotermal.....	17
2.6 Pengaruh Suhu dan Waktu <i>Aging</i> pada ZSM-5 Hierarki.....	17
2.7 Karakterisasi Padatan.....	20
2.7.1 Difraksi Sinar X (XRD).....	20
2.7.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR).....	22
2.7.3 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	23
2.7.4 <i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray</i> (SEM-EDX).....	25
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN.....	27
3.1 Alat dan Bahan.....	27

3.1.1 Alat.....	27
3.1.2 Bahan.....	27
3.2 Prosedur Kerja.....	27
3.2.1 Preparasi Sampel <i>Red Mud</i>	27
3.2.2 Reaksi Alkali Fusi <i>Red Mud</i> dan NaOH.....	28
3.2.3 Pembuatan <i>Feed</i> Natrium Aluminat dan Natrium Silikat.....	28
3.2.4 Sintesis ZSM-5 Hierarki.....	28
3.3 Karakterisasi Sampel <i>Red Mud</i> dan Produk Hasil Sintesis.....	30
3.3.1 <i>X-ray Fluorescence</i> (XRF).....	30
3.3.2 Difraksi Sinar X (XRD).....	30
3.3.3 Spektroskopi Inframerah (FTIR).....	31
3.3.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	31
3.3.5 <i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray</i> (SEM-EDX).....	31
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	33
4.1 Karakterisasi <i>Red Mud</i> Pulau Bintan.....	33
4.2 Hasil Reaksi Alkali Fusi dan Pembuatan <i>Feed</i> Natrium Aluminat dan Natrium Silikat dari Red Mud Pulau Bintan.....	38
4.3 Sintesis ZSM-5 Hierarki dari Red Mud Pulau Bintan.....	43
4.4 Karakterisasi ZSM-5 Hierarki dari Red Mud Pulau Bintan dengan Variasi Suhu dan Waktu <i>Aging</i>	46
4.4.1 Difraksi Sinar-X (XRD)	46
4.4.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR).....	52
4.4.3 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	56
4.4.4 <i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray</i> (SEM-EDX).....	61
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN.....	69
DAFTAR PUSTAKA.....	71
LAMPIRAN.....	81
BIODATA PENULIS.....	91

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Kolam penyimpanan <i>red mud</i> di Ewarton, Jamaika (Evans, 2016).....	6
Gambar 2.2	Kerangka Zeolit. (a) Kerangka cincin dari zeolite dan (b) detail struktur atom dalam cincin (Cundy dan Cox, 2003).....	11
Gambar 2.3	(a) <i>Primary Building Unit</i> (PBU) dan (b) <i>Secondary Building Unit</i> (SBU) (Xu dkk., 2007).....	11
Gambar 2.4	Struktur kerangka ZSM-5 (Cundy dan Cox, 2005).....	13
Gambar 2.5	Difraksi sinar-X (Cullity, 1956).....	21
Gambar 2.6	Pola XRD ZSM-5 hierarki dengan variasi waktu <i>aging</i> . (a) sudut panjang (Zhu dkk., 2013) dan (b) sudut pendek (Goncalves dkk., 2008).....	21
Gambar 2.7	Spektra FTIR dari ZSM-5 dengan variasi tahap kristalisasi (Hamid dkk., 2015b).....	22
Gambar 2.8	Klasifikasi Adsorpsi Isoterm Menurut IUPAC (Balbuena dan Gubbins, 1992).....	24
Gambar 2.9	(a) isoterm adsorpsi-desorpsi N ₂ dan (b) distribusi pori BJH dari ZSM-5 konvensional, ZSM-5-A dengan <i>template</i> TPAOC dan ZSM-5-B dengan <i>template</i> CTABr (Wang dkk., 2014).....	24
Gambar 2.10	Morfologi dari ZSM-5 hierarki. (a) penambahan CTABr+F127 dan (b) tanpa penambahan <i>template</i> (Zhu dkk., 2013).....	26
Gambar 4.1	Preparasi <i>red mud</i> dari Pulau Bintan. (a) <i>red mud</i> awal dan (b) <i>red mud</i> hasil pengayakan 325 mesh.....	34
Gambar 4.2	Pola difraksi sinar-X dari (a) <i>anatase</i> , (b) <i>quartz</i> , (c) <i>boehmite</i> , (d) <i>gibbsite</i> , (e) <i>goethite</i> , (f) <i>hematite</i> dan (g) <i>red mud</i> Pulau Bintan.....	35

Gambar 4.3	Spektrum Inframerah dari <i>red mud</i> Pulau Bintan.....	37
Gambar 4.4	Hasil proses alkali fusi.....	39
Gambar 4.5	Pola difraksi sinar-X dari <i>red mud</i> Pulau Bintan dan <i>feed</i> hasil alkali fusi.....	40
Gambar 4.6	Mikrograf dari <i>feed</i> hasil proses alkali fusi.....	41
Gambar 4.7	Pemetaan unsur dari <i>feed</i> hasil alkali fusi.....	42
Gambar 4.8	Pola difraksi sinar-X dari sampel ZSM-5 hierarki dan ZSM-5 komersil.....	47
Gambar 4.9	Hubungan waktu <i>aging</i> terhadap ukuran partikel.....	49
Gambar 4.10	Hubungan suhu <i>aging</i> terhadap ukuran partikel.....	49
Gambar 4.11	Hubungan waktu dan suhu <i>aging</i> terhadap kristalinitas sampel.....	50
Gambar 4.12	Pola difraksi sinar-X sudut pendek dari sampel ZSM-5 Hierarki.....	51
Gambar 4.13	Spektra inframerah dari sampel ZSM-5 hierarki.....	54
Gambar 4.14	Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi N ₂ dari sampel ZSM-5 hierarki.....	56
Gambar 4.15	Distribusi ukuran pori sampel ZSM-5 mesopori dengan metode BJH.....	58
Gambar 4.16	Hubungan waktu <i>aging</i> terhadap S _{meso} sampel.....	60
Gambar 4.17	Hubungan waktu <i>aging</i> terhadap S _{mikro} sampel.....	60
Gambar 4.18	Hubungan waktu <i>aging</i> terhadap V _{meso} sampel.....	61
Gambar 4.19	Mikrograf dari sampel ZSM-5 hierarki dengan suhu <i>aging</i> 30°C selama 6, 12 dan 24 jam.....	62
Gambar 4.20	Spektra EDX dari sampel ZSM-5 hierarki dengan suhu <i>aging</i> 30°C selama 6, 12 dan 24 jam.....	64
Gambar 4.21	Mikrograf dari sampel ZSM-5 hierarki dengan waktu <i>aging</i> 12 jam pada suhu 30, 50 dan 70°C.....	66
Gambar 4.22	Spektra EDX dari sampel ZSM-5 hierarki dengan waktu <i>aging</i> 12 jam pada suhu 30, 50 dan 70°C.....	67

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Komposisi <i>red mud</i> dari Pulau Bintan (Ramdhani dkk, 2015)....	7
Tabel 2.2	Pemanfaatan <i>red mud</i> pada berbagai bidang.....	8
Tabel 2.3	Bahan dan kondisi yang digunakan dalam sintesis ZSM-5 hierarki.....	16
Tabel 2.4	Pengaruh suhu dan waktu <i>aging</i> pada porositas material zeolit hierarki.....	19
Tabel 3.1	Kondisi variasi suhu dan waktu pemeraman pada saat sintesis....	31
Tabel 4.1	Komposisi <i>red mud</i> dari Pulau Bintan	34
Tabel 4.2	Daftar puncak pada spektrum inframerah <i>red mud</i> Pulau Bintan	37
Tabel 4.3	Perbandingan komposisi senyawa dalam padatan hasil alkali fusi.....	39
Tabel 4.4	Data EDX komposisi unsur pada permukaan <i>feed</i> hasil proses alkali fusi.....	43
Tabel 4.5	Kristalinitas relatif dan rata-rata ukuran partikel dari sampel ZSM-5 dan standar ZSM-5 komersil.....	48
Tabel 4.6	Bilangan gelombang spektra FTIR dari sampel ZSM-5 hierarki.	55
Tabel 4.7	Sifat struktur dari sampel ZSM-5 hierarki dari <i>red mud</i>	58

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Bauksit merupakan mineral yang mengandung beberapa persenyawaan aluminium hidroksida seperti *gibbsite* ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), *boehmite* ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) dan *diaspore* ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$) (Kloprogge dkk., 2002). Pengolahan bauksit dilakukan untuk memperoleh aluminium. Bauksit diproses dengan proses Bayer melalui penambahan natrium hidroksida (NaOH) dengan produk berupa alumina (Al_2O_3) serta limbah padat yang dikenal dengan istilah *red mud* (Hind dkk., 1999). Indonesia memiliki beberapa daerah pusat pertambangan serta pengolahan bauksit, diantaranya berada di Kijang (Pulau Bintan) dan Kapuas (Pulau Kalimantan) (Ramdhani dkk., 2015; Bogatyrev dan Zhukov, 2009).

Red mud yang dihasilkan dari proses produksi 1 ton alumina berkisar antara 1 hingga 1,5 ton, sehingga penumpukkan limbah terjadi (Xue dkk., 2016). Kadar alkali yang tinggi serta kandungan senyawa oksida mengakibatkan *red mud* termasuk limbah industri beracun dan berbahaya (Klauber dkk., 2011). Banyak penelitian yang telah dilakukan untuk memanfaatkan limbah bauksit ini salah satunya dengan memanfaatkan kandungan alumina dan silika sebagai bahan baku material aluminosilikat. *Red mud* telah digunakan sebagai bahan baku untuk sintesis alumina mesopori (Ramdhani dkk., 2015), aluminosilikat mesopori (Dawam, 2017) dan zeolit magnetik (Belviso dkk., 2015). Hasil ini menunjukkan bahwa material aluminosilikat kristalin seperti zeolit dapat disintesis dengan *red mud* dengan perlakuan awal untuk memisahkan kandungan Fe_2O_3 . Perlakuan awal yang cukup efektif diantaranya adalah alkali fusi (Belviso dkk., 2015)

Zeolit adalah kristal aluminosilikat dari alkali dan alkali tanah yang tersusun atas SiO_4 dan AlO_4 membentuk sebuah kerangka yang teratur (Patdhanagul dkk., 2010). ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-five*) adalah salah satu zeolit tipe MFI yang sering digunakan dalam industri karena memiliki aktivitas katalitik tinggi, selektivitas bentuk yang baik serta struktur pori yang spesial (Rahimi dan Kartmzadeh, 2011). Diameter pori dari ZSM-5 berada dalam rentang 0,54-0,56

nm, dimana ukuran pori ini menghalangi proses difusi dari reaktan berukuran besar pada sisi aktif katalis (Narayanan dkk., 2014). Banyak peneliti kini melakukan modifikasi dari ZSM-5 pori mikro menjadi ZSM-5 dengan pori hierarkis yang memiliki pori gabungan antara mikro dan meso tanpa menghilangkan sifat khas dari ZSM-5 (Feliczak-Guzik, 2018).

Sintesis dari ZSM-5 hierarki telah banyak dilakukan oleh peneliti dengan berbagai bahan baku dan metode. Bahan baku utama pada sintesis ZSM-5 adalah senyawa silika dan alumina dari bahan komersil, bahan alam maupun limbah. Pemanfaatan bahan alam maupun limbah dilakukan untuk menurunkan biaya produksi serta meningkatkan nilai guna dari limbah (Ramdhani dkk., 2015). Bahan alam maupun limbah yang dapat digunakan diantaranya adalah kaolin (Mohiuddin dkk., 2017), abu layang (Misengue dkk., 2017), dan sekam padi (Kadja dkk., 2017).

Metode yang digunakan umumnya terbagi menjadi dua yaitu *top-down* dan *bottom-up* (Feliczak-Guzik, 2018). Pada metode *top-down*, pembentukan pori meso dilakukan melalui modifikasi pasca-sintesis (*post-synthesis*) seperti proses dealuminasi (Wang dkk., 2017a) dan desilikasi (Millina dkk., 2013). Kekurangan dari metode ini yaitu menurunkan kristalinitas dan cenderung menghancurkan pori mikro dari ZSM-5 (Feliczak-Guzik, 2018). Pada metode *bottom-up*, pembentukan pori meso dilakukan dengan penggunaan *template* atau modifikasi kondisi sintesis (*non-template*). Sintesis ZSM-5 hierarki tanpa *template* pori meso dapat dilakukan dengan modifikasi kondisi sintesis seperti penggunaan senyawa organosilan (Serrano dkk., 2014) namun pori yang dihasilkan berupa pori interpartikel yang tidak teratur ukurannya (Koohsaryan dan Anbia, 2016). Pembentukan pori meso yang teratur dapat dilakukan dengan penambahan *template* seperti heksadesiltrimetilamonium bromida (CTABr) (Kruk dkk., 1999).

Sintesis ZSM-5 hierarki dengan penambahan CTABr dan senyawa organik pengarah struktur akan membentuk fase silika mesopori yang terpisah dari zeolit mikropori sehingga perlu dilakukan modifikasi kondisi sintesis (Zhang dan Ostraat, 2016). Modifikasi kondisi sintesis yang biasanya dilakukan dengan perpanjangan waktu kristalisasi pada suhu tinggi. Xue dkk. (2017) membutuhkan waktu selama 14 hari dengan suhu 150 °C untuk sintesis ZSM-5 hierarki. Hamid

(2015a) melakukan sintesis ZSM-5 hierarki dengan kristalisasi dua tahap yaitu pada suhu 80 °C selama 48 jam dilanjutkan pada 150 °C selama 24 jam.

Aging merupakan salah satu faktor yang dapat mempengaruhi proses sintesis zeolit. *Aging* adalah suatu tahap dalam proses nukleasi pada sintesis zeolit dan dapat mempengaruhi proses kristalisasi dan produk akhir zeolit (Wu dkk., 2008). Pada proses sintesis ZSM-5 hierarki, beberapa peneliti melakukan proses *aging* sebelum dilanjutkan pada proses kristalisasi. Goncalves dkk. (2008) melakukan *aging* dengan variasi suhu ruang, 60 dan 90 °C selama 18-72 jam. Zhu dkk. (2013) melakukan *aging* pada suhu 100 °C selama 0-30 jam. Hamid (2015a) melakukan *aging* dengan variasi suhu 30, 50 dan 70 °C selama 6-24 jam. Proses *aging* dalam sintesis ZSM-5 hierarki dapat mempengaruhi pembentukan kristal dan porositas (Johnson dan Arshad, 2014). Semakin lama waktu *aging* dan semakin tinggi suhu *aging* dapat menurunkan pembentukan pori meso dari ZSM-5 hierarki karena silikat mesofasa pada dinding pori meso berubah menjadi kerangka ZSM-5 (Hamid, 2015a). Hal ini menunjukkan bahwa sintesis ZSM-5 hierarki memerlukan suhu dan waktu *aging* yang tepat untuk membentuk pori meso.

Berdasarkan penjelasan diatas, *red mud* telah digunakan sebagai sumber alumina maupun silika dalam sintesis material mikro maupun mesopori berbasis aluminosilikat amorf selain ZSM-5 hierarki. Proses sintesis ZSM-5 hierarki dapat dipengaruhi oleh suhu dan waktu *aging*. Oleh karena itu, penelitian ini dilakukan sintesis ZSM-5 hierarki dengan metode kristalisasi dua tahap hidrotermal dengan *red mud* sebagai sumber silika dan alumina. Tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH) ditambahkan sebagai pengarah struktur ZSM-5 dan CTABr sebagai template pori meso. Parameter terbentuknya ZSM-5 hierarki dari *red mud* yaitu suhu dan waktu *aging* menjadi fokus dalam penelitian ini.

1.2 Rumusan Masalah

Pada penelitian-penelitian sebelumnya, ZSM-5 hierarki telah disintesis dengan beberapa jenis sumber alumina dan silika dengan komposisi tertentu. Di sisi lain, *red mud* merupakan limbah dengan kandungan silika dan alumina yang dapat dimanfaatkan untuk sintesis material aluminosilikat namun padatan yang

dihasilkan bersifat amorf dan perlu modifikasi kondisi sintesis agar padatan kristal terbentuk. Salah satu padatan kristal yang dapat dihasilkan dari modifikasi kondisi sintesis ini adalah ZSM-5 hierarki. Pembentukan kristal ZSM-5 hierarki sangat dipengaruhi oleh suhu dan waktu *aging* namun pengaruh variasi suhu dan waktu *aging* untuk ZSM-5 hierarki dari *red mud* terhadap pembentukan padatan kristal dan struktur pori belum dilaporkan. Oleh karena itu, pada sintesis ZSM-5 hierarki dengan *red mud* sebagai sumber alumina dan silika perlu diamati pengaruh variasi suhu dan waktu *aging*.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh suhu dan waktu *aging* pada sintesis ZSM-5 hierarki dari *red mud* sebagai sumber alumina dan silika terhadap pembentukan kristal ZSM-5 dan struktur porinya.

1.4 Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian ini memiliki batasan meliputi :

1. ZSM-5 hierarki disintesis dari *red mud* Pulau Bintan sebagai sumber alumina dan silika, penggunaan CTABr sebagai *template* pori meso serta dipelajari pengaruh suhu dan waktu *aging* terhadap pembentukan pori.
2. ZSM-5 hierarki hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD), Spektroskopi inframerah (FTIR), *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) dan adsorpsi-desorpsi nitrogen.

1.5 Manfaat Penelitian

Sintesis ZSM-5 hierarki dari *red mud* ini diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai berikut :

1. Mengetahui pengaruh *red mud* sebagai sumber alumina dan silika pada sintesis ZSM-5 hierarki.
2. Mengetahui pengaruh suhu dan waktu *aging* terhadap terbentuknya ZSM-5 hierarki.
3. Mengembangkan metode sintesis ZSM-5 hierarki.
4. Meningkatkan nilai guna dari *red mud* Pulau Bintan.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Limbah Bauksit (*Red Mud*)

Bauksit merupakan batuan dengan kandungan aluminium hidroksida dalam persentase tinggi dan banyak digunakan sebagai bahan baku dalam produksi alumina (Al_2O_3) melalui proses Bayer. Pengolahan bauksit dengan metode Bayer ini dilakukan melalui penambahan bauksit dalam larutan natrium hidroksida (NaOH) konsentrasi tinggi pada suhu 270°C . Kondisi reaksi ini dapat melarutkan sebagian besar aluminium dalam bijih bauksit, namun masih ada residu yang tidak terlarut. Residu ini disebut sebagai *red mud* pada industri pengolahan alumina (Hind dkk., 1999). Kebutuhan akan alumina yang semakin meningkat berimbas pada penumpukan limbah *red mud*. Proses produksi 1 ton alumina dapat menghasilkan *red mud* dengan jumlah antara 1 hingga 1,5 ton. Pada tahun 2015, *red mud* yang dihasilkan dari pengolahan bauksit diperkirakan telah mencapai angka 4 miliar ton berdasarkan laju produksi alumina (Xue dkk., 2016). Limbah dalam jumlah besar ini memunculkan permasalahan dalam proses penyimpanannya. Salah satu cara penyimpanan limbah bauksit yang masih banyak dilakukan adalah penimbunan limbah dalam sebuah kolam atau danau buatan lalu dibiarkan mengering seperti pada Gambar 2.1. Penampungan *red mud* dalam kolam ini cukup efisien bagi pabrik, namun dampaknya pada lingkungan sangat serius karena tingginya kadar alkali serta kandungan logam berat dalam *red mud* (Evans, 2016).

Sifat fisik dari *red mud* adalah berwujud padat dan memiliki warna jingga kemerahan. Warna kemerahan ini berasal dari kandungan besi oksida baik berupa hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dan atau goethite (FeOOH) dalam *red mud* yang tinggi. Kadar besi oksida dalam *red mud* berada pada rentang 5-60% dari total komposisi *red mud* dimana semakin tinggi kadar besi oksida maka warna akan semakin kemerahan (Carneiro dkk., 2018). Penggunaan NaOH dengan konsentrasi tinggi mengakibatkan *red mud* memiliki kadar alkalinitas yang cukup tinggi dengan rentang pH 9,2-12,8, sehingga *red mud* yang ditampung pada kolam

penampungan dapat membahayakan lingkungan (Liu dkk., 2014). *Red mud* juga memiliki distribusi ukuran partikel yang sangat baik dengan rentang 2-2000 μm dan luas permukaan dalam rentang 15-58 m^2/g (Xue dkk., 2016).



Gambar 2.1 Kolam penyimpanan *red mud* di Ewarton, Jamaika (Evans, 2016)

Komposisi dari *red mud* umumnya terdiri dari Fe_2O_3 , Al_2O_3 dan SiO_2 sebagai senyawa mayoritas (Man dkk., 2017). Senyawa lain yang ada dalam red mud diantaranya adalah oksida dari Ti, Mn, Zn, Ca, P dan Mg (Xue dkk., 2016; Scribot dkk., 2018; Nath dan Sahoo, 2018). Komposisi dalam *red mud* dapat berbeda tergantung pada jenis bauksit serta area geologi dari bauksit yang digunakan (Liu dkk., 2009). Indonesia juga memiliki beberapa daerah sebagai pusat pertambangan serta pengolahan bauksit. Salah satu daerah tersebut adalah Kijang di Pulau Bintan Provinsi Kepulauan Riau (Bogatyrev dan Zhukov, 2009). Ramdhani dkk (2015) melaporkan bahwa limbah pengolahan bauksit di Pulau Bintan ditampung dalam kolam penampungan dan belum mendapat perhatian khusus untuk pemanfaatan lebih lanjut. Komposisi dari *red mud* Pulau Bintan terdiri dari Fe_2O_3 , Al_2O_3 dan SiO_2 sebagai senyawa mayoritas dan beberapa oksida minoritas seperti pada Tabel 2.1. Kandungan alumina dan silika dalam *red mud* Pulau Bintan cukup tinggi sehingga dapat dimanfaatkan lebih lanjut untuk proses sintesis material berbasis aluminosilikat seperti yang telah dilaporkan oleh Dawam (2017).

Tabel 2.1 Komposisi *red mud* dari Pulau Bintan (Ramdhani dkk, 2015)

Senyawa oksida	Berat (%)
Fe ₂ O ₃	44,66
Al ₂ O ₃	28,87
SiO ₂	20,21
TiO ₂	3,03
ZrO ₂	1,29
NiO ₂	0,62
P ₂ O ₅	0,51
K ₂ O	0,37
CaO	0,28
Cr ₂ O ₃	0,10
V ₂ O ₅	0,06

2.2 Pemanfaatan *Red Mud*

Red mud disebut sebagai limbah pengolahan tambang yang berbahaya bagi lingkungan karena kandungan serta jumlahnya yang banyak (Hind dkk., 1999). Kadar alkalinitas yang tinggi dalam *red mud* berpeluang besar mencemari tanah dan mengubah kandungan tanah di sekitar tempat penampungan (Power dkk., 2011). Gautam dkk. (2018) melaporkan bahwa tanah disekitar area penampungan *red mud* memiliki pH 9,24. Hal ini menunjukkan bahwa *red mud* dapat menimbulkan pencemaran lingkungan sehingga perlu dilakukan proses pencucian dan netralisasi limbah sebelum limbah dilepas ke area penampungan (Liu dkk., 2014).

Banyak ilmuwan melakukan proyek penelitian untuk memanfaatkan *red mud* baik secara langsung maupun melalui pemisahan senyawa tertentu terlebih dahulu (Klauber dkk., 2011). Proses pemanfaatan *red mud* melalui pemisahan senyawa tertentu dapat dilakukan dengan proses *reductive roasting* (Zhu dkk., 2012) dan *leaching* (Yang dkk., 2015) pada pemisahan Fe₂O₃, *leaching* dengan asam (Ramdhani dkk., 2015) dan jamur (Urík dkk., 2015) pada pemisahan Al₂O₃ serta alkali fusi untuk pemisahan alumina-silika (Belviso dkk., 2015; Dawam, 2017).

Pemanfaatan *red mud* secara langsung banyak digunakan pada bidang material bangunan dan lingkungan. Sifat kimia dari *red mud* seperti alkalinitas yang tinggi maupun kapasitas penyangga dapat pula dimanfaatkan dalam proses adsorpsi (Klauber dkk., 2011). Pemanfaatan *red mud* dalam beberapa bidang ditampilkan dalam Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Pemanfaatan *red mud* pada berbagai bidang

Bidang	Pemanfaatan	Literatur
Material bangunan	Sumber aluminosilikat alkali pada geopolimer	Ye dkk., 2017
	Sumber alumina dan alkali pada batu bata	Liu dkk., 2017
	Campuran lempung pada keramik	Scribot dkk., 2018
	<i>Filler</i> pada keramik	Man dkk., 2017
Lingkungan	Adsorben senyawa fluorida	Nath dan Sahoo, 2018
	<i>Support</i> dari silika mesopori pada fotodegradasi Cr(VI)	Rath dkk., 2017
	Adsorben senyawa ferrisianida	Deihimi dkk., 2018
Katalisis	<i>Support</i> dari Au nanopartikel pada reaksi oksidasi benzil alkohol	Oliveira dkk., 2017
	Katalis pada reaksi aktivasi persulfat	Feng dkk., 2016
	Katalis pada reaksi transesterifikasi minyak Mahua	Senthil dkk., 2016

2.3 Alkali fusi

Alkali fusi adalah salah satu metode perlakuan awal yang sering digunakan untuk pemurnian bahan sebelum proses hidrotermal pada sintesis zeolit (Mezni dkk., 2011). Proses ini umumnya dilakukan untuk membentuk senyawa natrium silikat dan natrium aluminat yang larut dalam air dari sebuah material yang mengandung silika dan alumina (Ozdemir dan Piskin, 2017). Alkali fusi dilakukan dengan penambahan senyawa alkali (hidroksida maupun garam) pada

material awal tidak murni seperti abu layang (Kazemian dkk., 2010) dan red mud (Ye dkk., 2017) disertai pemanasan hingga senyawa alkali bereaksi dengan SiO_2 dan Al_2O_3 membentuk *molten* silikat maupun *molten* aluminat (Niu dkk., 2016). Reaksi ini digunakan untuk memisahkan senyawa silika dan alumina dari oksida logam seperti Fe_2O_3 (Ye dkk., 2017) serta mengubah senyawa silika stabil seperti kuarsa dan *mullite* menjadi senyawa yang tidak stabil sehingga mempermudah proses pembentukan kerangka zeolit (Kazemian dkk., 2010; Ayele dkk., 2016). Penggunaan senyawa alkali terutama NaOH dilakukan tidak hanya untuk proses pelarutan senyawa alumina dan silika, tapi juga sebagai penyedia ion Na^+ yang selanjutnya dapat berperan sebagai ion penyetabil dalam kerangka zeolit (Ozdemir dan Piskin, 2017).

Wajima dan Ikegami (2009) melaporkan bahwa reaksi alkali fusi dapat melarutkan kandungan silika dan alumina dalam limbah porselin. Reaksi fusi dilakukan dengan perbandingan massa porselin dan NaOH 1:1,2 pada suhu 600 °C selama 6 jam. Hasil fusi selanjutnya digunakan sebagai bahan awal untuk sintesis zeolit 13X dan diperoleh produk murni tanpa *impurities*. Kazemian dkk. (2010) berhasil melakukan sintesis zeolit Na-P1 dari abu layang setelah proses alkali fusi. Reaksi alkali fusi dilakukan dengan perbandingan massa antara abu layang dan NaOH adalah 1:1,2 pada suhu 550 °C selama 1 jam. Hasil sintesis yang diperoleh adalah zeolit Na-P1 sebagai fase utama dan *mullite* sebagai *impurities*.

Kaolin juga dilaporkan sebagai salah satu bahan yang diperlakukan dengan reaksi alkali fusi sebelum digunakan untuk proses sintesis zeolit A oleh Ayele dkk. (2016). 1,25 g kaolin dicampur dengan 1,5 g NaOH kemudian dipanaskan pada suhu 600°C selama 1 jam. Hasil yang diperoleh adalah zeolit A murni tanpa *impurities*. Ye dkk. (2017) melakukan reaksi alkali fusi untuk *red mud* pada suhu 800 °C selama 1 jam. Hasil yang diperoleh adalah semakin banyak penambahan NaOH pada proses fusi maka jumlah alumina yang terlarut semakin besar sedangkan jumlah silika cenderung sama. Dengan kata lain, alumina lebih mudah bereaksi dengan NaOH dibandingkan dengan silika. Hasil yang sama juga dilaporkan oleh Dawam (2017) dengan hasil reaksi fusi dari red mud Pulau Bintan. Reaksi fusi dengan perbandingan massa red mud dan NaOH 1:1 dalam

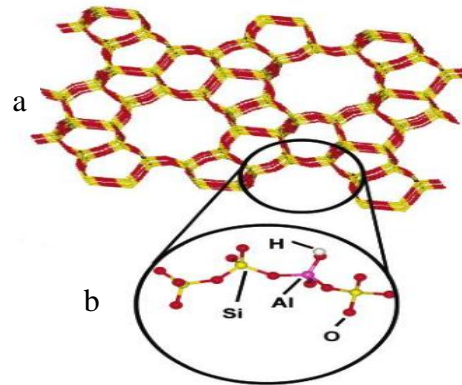
beberapa variasi suhu (400-650 °C) menghasilkan alumina terlarut lebih besar daripada silika terlarut pada semua variasi suhu. Jumlah alumina terlarut dan silika terlarut tertinggi diperoleh pada suhu reaksi fusi 450 °C dan hasil fusi dapat digunakan sebagai bahan baku sintesis aluminosilikat mesopori.

2.4 Zeolit

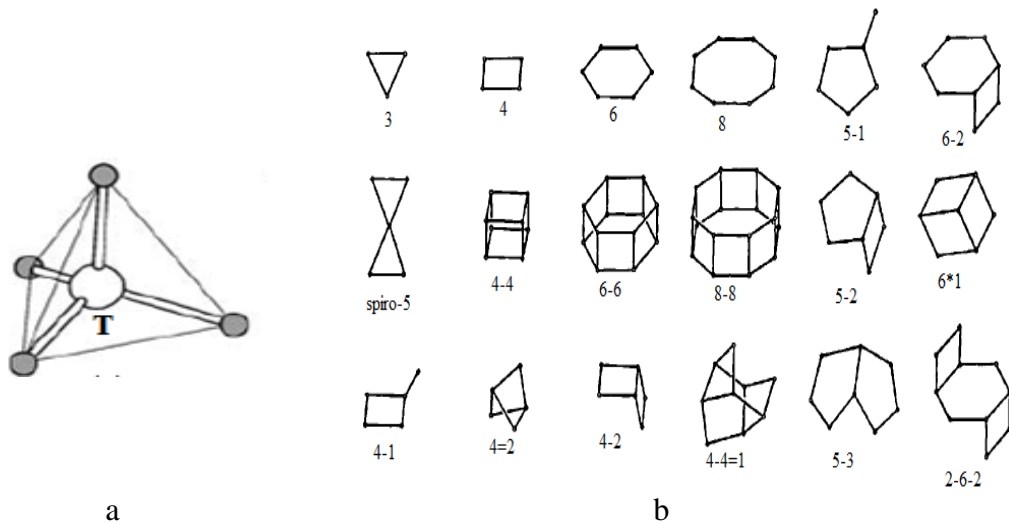
Zeolit adalah kristal aluminosilikat dari alkali dan alkali tanah yang tersusun atas SiO_4 dan AlO_4 membentuk sebuah kerangka yang teratur (Patdhanagul dkk., 2010). Zeolit mulanya dikenal sebagai mineral alam yang dapat dimanfaatkan untuk absorpsi, pertukaran ion dan media dehidrasi oleh peneliti hingga tahun 1880. Mineral zeolit ditemukan pertama kali oleh seorang mineralogist asal Swedia bernama Cronstedt pada tahun 1756. Kata zeolit berasal dari bahasa Yunani yaitu *zeo* yang berarti mendidih dan *lithos* yang berarti batu (Johnson dan Arshad, 2014). Pemberian nama ini dilakukan karena zeolit memiliki kemampuan untuk menyerap air dan melepaskannya kembali melalui pemanasan. Pada umumnya zeolit mengandung silika, alumina, oksigen dan kation dalam struktur kerangkanya. Zeolit memiliki rumus umum yaitu $\text{M}_{x/n}[\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_z] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ dimana M adalah kation logam dengan valensi n (Xu dkk., 2007).

Kerangka dari Zeolit tersusun atas SiO_4 dan AlO_4 seperti ditunjukkan pada Gambar 2.2. Struktur tiga dimensi dari zeolit adalah unit tetrahedral dari TO_4 dengan T berupa Aluminium atau Silikon yang berikatan dengan Oksigen (Cundy dan Cox, 2003). Struktur dari zeolit terdiri atas *Primary Building Unit* (PBU), *Secondary Building Unit* (SBU), unit pembangun rongga (*cage*) atau unit pembangun polyhedral. *Primary Building Unit* (PBU) adalah unit tetrahedral TO_4 seperti dalam Gambar 2.3(a). *Secondary Building Unit* (SBU) terbentuk dari gabungan beberapa PBU dimana terdiri atas cincin 3, 4, 5, 6 dan 8 (n-MR) seperti dalam Gambar 2.3(b). Tiap n-MR terdiri dari n yaitu atom T yang terhubung dengan cincin melalui ion O sehingga total atomnya adalah 2n. Struktur dengan n sebesar 8, 10 dan 12 biasanya membentuk cincin besar sehingga diperoleh molekul berpori. Unit pembangun rongga (*cage*) atau unit pembangun polihedra merupakan gabungan dari SBU yang saling berikatan membentuk struktur tiga dimensi dimana bentuknya seperti sangkar (*cage*). Pada umumnya *cage*

digambarkan dalam bentuk n-cincin yang mana memberikan ciri penampang dari zeolit (Xu dkk., 2007).



Gambar 2.2 Kerangka Zeolit. (a) Kerangka cincin dari zeolite dan (b) detail struktur atom dalam cincin (Cundy dan Cox, 2003)



Gambar 2.3 (a) *Primary Building Unit* (PBU) dan (b) *Secondary Building Unit* (SBU) (Xu dkk., 2007)

Klasifikasi zeolit dapat dilakukan berdasarkan rasio Si/Al. Berdasarkan klasifikasi yang dilakukan oleh Davis dan Lobo (1992) terdapat 3 kategori komposisi dari zeolit yaitu *low-silica*, *intermediate silica* dan *high-silica*. Zeolit dengan komposisi *low-silica* memiliki rasio Si/Al kurang dari 2 dengan contoh analsim, zeolit X dan zeolit A. Zeolit dengan komposisi *intermediate silica* memiliki rasio Si/Al antara 2 hingga 5 dengan contoh zeolit Y dan mordenit. Zeolit dengan komposisi *high-silica* memiliki rasio Si/Al lebih dari 5 dengan

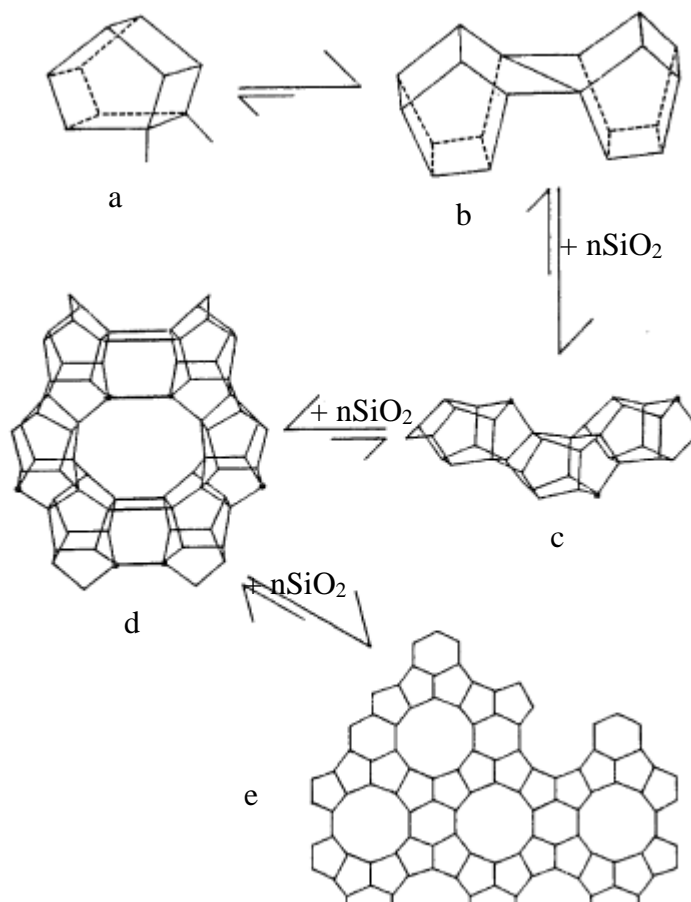
contoh zeolit beta, ZSM-5 dan ZSM-11. Zeolit memiliki banyak tipe struktur seperti yang telah diklasifikasikan oleh *International Zeolite Association* (IZA). Beberapa tipe struktur yang telah diberi kode oleh IZA adalah FAU untuk kerangka faujasit seperti zeolit X dan zeolit Y, LTA untuk kerangka linde zeolit A serta MFI untuk kerangka ZSM-5 dan silikalit (Baerlocher dkk., 2007). Salah satu tipe struktur yang banyak digunakan dalam industri adalah MFI (Koohsaryan dan Anbia, 2016)

2.4.1 ZSM-5

Robert Argauer, David Harold Olson dan George Landolt melakukan pengembangan dari zeolit beta yang ditemukan pada tahun 1961 di Mobil Company. Pengembangan zeolit beta dilakukan dengan penggunaan tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH) sebagai pengganti sumber amonium kuarterner. Hasil yang diperoleh adalah zeolit dengan komposisi silika tinggi (*high silica*) yang disebut sebagai ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil number 5*) pada tahun 1963 dan dipatenkan pada tahun 1969 (Masters dan Maschmeyer, 2011). ZSM-5 merupakan zeolit dengan komposisi silika tinggi dimana rasio Si/Al berada dalam rentang 10-100 (Zhang dan Ostraat, 2016). Berdasarkan klasifikasi dari IZA (*International Zeolite Association*), ZSM-5 termasuk dalam zeolit dengan tipe kerangka MFI dengan ciri khas *Secondary Building Unit* (SBU) cincin 5-1 pentasil (*double 5-ring/D5R*) (Cundy dan Cox, 2005).

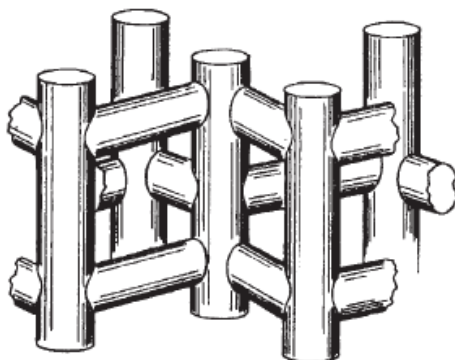
Rumus molekul dari ZSM-5 adalah $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192.16}\text{H}_2\text{O}$ dimana n antara 3 hingga 27 (Kokotailo dkk., 1978). Struktur dari ZSM-5 ditunjukkan pada Gambar 2.4. *Primary Building Unit* (PBU) adalah TO_4 yaitu tetrahedral dari SiO_4 dan AlO_4 . Tetrahedral tersebut saling terhubung melalui atom O membentuk *Secondary Building Unit* (SBU) unit bangun cincin 5-1 pentasil (D5R) (Gambar 2.4a). Pentasil-Pentasil yang terbentuk akan membentuk *back bone* (Gambar 2.4b) dan terus bergabung membentuk kerangka yang lebih panjang (Gambar 2.4c). Kerangka ini akan terus bergabung dengan kerangka lain membentuk satu lapisan (Gambar 2.4d) dan ketika proses terus berlangsung akan membentuk kerangka yang berlapis-lapis dengan penampang seperti pada Gambar 2.4e (Cundy dan Cox, 2005). Pembentukan lapisan pada struktur ZSM-5 saling tumpang-tindih

menghasilkan struktur pentasil yang berbeda. Struktur pentasil dalam satu lapis (Gambar 2.4d) memiliki cincin-10 yang membentuk lubang nyaris bundar. Lubang yang terbentuk dengan tumpang-tindih akan membentuk *channel* yang saling bersilangan (Gambar 2.5) (Kokotailo dkk., 1978).



Gambar 2.4 Struktur kerangka ZSM-5 (Cundy dan Cox, 2005)

Sifat fisik dan kimia dari ZSM-5 dipengaruhi oleh faktor kisi dan faktor pori dari struktur ZSM-5. Faktor kisi ditunjukkan oleh rasio Si/Al yang mempengaruhi keasaman dari ZSM-5. Rasio Si/Al dari ZSM-5 harus lebih dari 20 agar ZSM-5 hasil sintesis memiliki situs asam Brønsted yang banyak dan kestabilan hidrotermal tinggi (Abdullahi dkk., 2017). Faktor pori ditunjukkan oleh diameter pori dari ZSM-5, dimana adanya sistem *channel* yang bersilangan dari cincin-10 memberikan pori yang cukup untuk absorpsi molekul dengan diameter kurang dari 0,6 nm (Cundy dan Cox, 2003).



Gambar 2.5 Sistem *channel* dalam ZSM-5 (Kokotailo dkk., 1978)

2.4.2 Sintesis ZSM-5 Hierarki

ZSM-5 adalah salah satu zeolit tipe MFI yang sering digunakan dalam industri. ZSM-5 dapat digunakan sebagai katalis aktif maupun pendukung katalis dalam serangkaian reaksi dalam industri pengolahan minyak bumi. ZSM-5 memiliki aktivitas katalitik tinggi, selektivitas bentuk yang baik serta memiliki struktur pori yang spesial sehingga dapat digunakan dalam berbagai reaksi dalam industri (Rahimi dan Kartmzadeh, 2011). Diameter pori dari ZSM-5 berada dalam rentang 0,54-0,56 nm, dimana ukuran pori ini terlalu kecil dan menghalangi proses difusi dari reaktan berukuran besar pada sisi aktif katalis. (Narayanan dkk., 2014). Banyak peneliti kini melakukan modifikasi dari ZSM-5 pori mikro menjadi ZSM-5 dengan pori hierarkis yang memiliki pori gabungan antara mikro dan meso agar reaktan dengan ukuran besar dapat masuk dalam pori dan terdifusi pada sisi aktif katalis (Song dkk., 2017; Feliczak-Guzik, 2018).

Pori hierarki yang terbentuk dapat berada pada intrakristal, interkristal dari agregat nanokristal dan interkristal dari celah antar lapisan zeolit (Schwieger dkk., 2016). Sintesis dari ZSM-5 hierarki telah banyak dilakukan oleh peneliti dengan berbagai metode pembentukan pori meso. Metode yang digunakan untuk membentuk pori meso umumnya terbagi menjadi dua yaitu *top-down* dan *bottom-up* (Feliczak-Guzik, 2018). Pada metode *top-down*, pembentukan pori kedua (pori meso) dilakukan melalui modifikasi pasca-sintesis (*post-synthesis*) seperti proses dealuminasi (Wang dkk., 2017a) dan desilikasi (Millina dkk., 2013) namun kedua metode ini menurunkan kristalinitas dan cenderung menghancurkan pori mikro

dari ZSM-5 (Feliczak-Guzik, 2018). Pada metode *bottom-up*, pembentukan pori kedua (pori meso) dilakukan dengan penggunaan *template* atau modifikasi kondisi sintesis (*non-template*). Sintesis ZSM-5 hierarki tanpa *template* pori meso dapat dilakukan dengan modifikasi kondisi sintesis seperti penggunaan senyawa organosilan (Serrano dkk., 2014) atau penurunan suhu kristalisasi (Kadja dkk., 2017). Pori meso yang terbentuk berasal dari agregat nanozeolit sehingga muncul pori interpartikel yang tidak teratur ukurannya (Koohsaryan dan Anbia, 2016). Pembentukan pori meso yang teratur dapat dilakukan dengan penambahan *template* seperti CTABr pada proses sintesis MCM-41 (Kruk dkk., 1999). Penambahan CTABr pada proses sintesis zeolit dengan pori hierarki umumnya digunakan sebagai *co-template* dari senyawa organik pengarah struktur seperti TPAOH (Sun dkk., 2018).

Sintesis ZSM-5 hierarki dengan penambahan CTABr dan senyawa organik pengarah struktur akan diperoleh fase silika mesopori yang terpisah dari zeolit mikropori karena proses pembentukan zeolit mikropori perlu waktu kristalisasi yang lebih lama pada suhu tinggi dibandingkan pembentukan misel silikat mesopori sehingga perlu adanya modifikasi kondisi sintesis (Zhang dan Ostraat, 2016). Modifikasi kondisi sintesis yang biasanya dilakukan dengan perpanjangan waktu kristalisasi pada suhu tinggi. Xue dkk. (2017) melaporkan bahwa proses kristalisasi untuk ZSM-5 dari *fumed silica*, NaAlO_2 , HDA dan CTABr dilakukan pada suhu 150 °C selama 14 hari. Hamid (2015a) melakukan pengembangan dari prosedur Qoniah (2014) dan Goncalves dkk. (2008) dimana ZSM-5 hierarki dari kaolin Bangka berhasil diperoleh dengan proses kristalisasi dua tahap yaitu pada suhu 80 °C selama 48 jam dilanjutkan pada 150 °C selama 24 jam setelah penambahan CTABr. Hasil karakterisasi dengan difraksi sinar-X menunjukkan bahwa ZSM-5 hierarki dengan kristalinitas yang baik terbentuk bahkan dengan proses *aging* (pemeraman) pada suhu ruang selama 6 jam. Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen juga menunjukkan gabungan tipe isoterm I dan IV untuk semua variasi waktu dan suhu *aging*. Tabel 2.3 menunjukkan bahan, *template* dan kondisi sintesis yang digunakan untuk sintesis ZSM-5 hierarki.

Tabel 2.3 Bahan dan kondisi yang digunakan dalam sintesis ZSM-5 hierarki

Bahan	Aging		Kristalisasi		Hasil			Referensi
	Suhu (°C)	Waktu (jam)	Suhu (°C)	Waktu (jam)	V _{meso} (cm ³ /g)	d _{meso} (nm)	Jenis pori	
NaAlO ₂ , <i>pyrogenic silica</i> , H ₂ O, Al(NO ₃) ₃ , TPAOH, CTABr	Suhu ruang, 60, 90	18, 24, 48, 72	120, 150	24, 48, 72	0,399-0,916	2,3-2,8	intrapartikel	Goncalves dkk., 2008
AIP, TEOS, TPAOH, H ₂ O, CTABr, F127	100	0, 8, 15, 24, 30	150	24	0,153-0,197	3,5	interpartikel	Zhu dkk., 2013
NaAlO ₂ , NaOH, TEOS, H ₂ O, TPOAC, CTABr	-	-	150	-	0,34-0,45	3	interpartikel	Wang dkk., 2014
AIP, TEOS, TPAOH, H ₂ O, Triton X-100	Suhu ruang	3	150	48	0,276	3,9	interpartikel	Narayanan dkk., 2014
Kaolin, LUDOX, silikalit, NaOH, H ₂ O, CTABr	30, 50, 70	6, 12, 24	80, 150 ^a	48, 24 ^a	0,18-0,31	3,06-3,84	-	Hamid, 2015a
AIP, TEOS, NaOH, TPABr, H ₂ O, CTABr	-	-	140, 160, 180	24-108	0,22-0,23	3,51-3,6	intrapartikel	Yu dkk., 2016
NaAlO ₂ , <i>fumed silica</i> , HDA, NaOH, H ₂ O, CTABr	-	-	150	336	0,27-0,46	2-3	interpartikel	Xue dkk., 2017

Keterangan: ^a Hamid (2015a) melakukan kristalisasi bertahap dengan suhu 80 °C selama 48 jam kemudian suhu 150 °C selama 24 jam

2.5 Metode Hidrotermal

Hidrotermal adalah salah satu metode yang sering digunakan dalam sintesis material katalis. Byrappa dan Yoshimura (2012) mendefinisikan reaksi hidrotermal sebagai reaksi kimia dari material heterogen dalam suatu pelarut (baik *aqueous* maupun *non-aqueous* yang dilakukan diatas suhu kamar dan tekanan lebih dari 1 atm dalam sistem tertutup. Sintesis dengan metode ini melibatkan perubahan tekstur ataupun struktur dari padatan yang direaksikan. Perubahan yang terjadi diantaranya adalah ukuran partikel, kristalinitas dan porositas (Perego dan Villa, 1997). Pada material zeolit, metode hidrotermal pertama kali digunakan oleh Barrer pada awal 1940 an untuk mengamati konversi fase mineral dalam larutan garam kuat pada suhu tinggi (170-270 °C) (Cundy dan Cox, 2003).

Dalam proses hidrotermal, terdapat dua fase amorf yaitu fase amorf primer (ketika reaktan dicampurkan) dan fase amorf sekunder (ketika proses hidrotermal berlangsung). Kesetimbangan dari campuran awal akan menghasilkan intermediat yang memiliki sedikit keteraturan karena menghasilkan gel dan koloid dari silikat dan aluminosilikat. Intermediat ini disebut sebagai fase amorf sekunder. Adanya intermediat dalam campuran membantu proses nukleasi dan pembentukan kristal dalam sistem sehingga diperoleh produk berupa kristal zeolit (Cundy dan Cox, 2005). Perubahan fase ini umumnya terjadi dengan bantuan pelarut dalam bentuk *aqueous*, namun dapat pula berlangsung pada atmosfer berupa uap (Perego dan Villa, 1997). Proses kristalisasi dalam metode ini juga dipengaruhi oleh komposisi reaktan, sifat reaktan, kondisi *aging*, suhu dan waktu kristalisasi, pH serta kation anorganik maupun organik dalam sistem (Xu dkk., 2007).

2.6 Pengaruh Waktu dan Suhu *Aging* pada ZSM-5 Hierarki

Aging atau pemeraman sering diartikan sebagai periode antara pembentukan gel aluminosilikat dan kristalisasi. *Aging* dalam metode hidrotermal berperan penting pada pembentukan gel reaktan dimana berpengaruh pada proses nukleasi dan kinetika pertumbuhan kristal zeolit. *Seed* kristal umumnya terbentuk pada proses *aging* berlangsung dengan suhu dan waktu tertentu untuk memulai proses nukleasi tersebut. *Aging* dapat menaikkan laju nukleasi, mengurangi ukuran

kristal, meningkatkan populasi kristal, mengurangi waktu induksi serta durasi kristalisasi dari zeolit (Johnson dan Arshad, 2014).

Salah satu tahap terpenting dalam proses *aging* pada sintesis zeolit adalah pemutusan parsial atau depolimerisasi sol silika pada lingkungan basa. Reaksi pencampuran bahan baku zeolit umumnya dilakukan pada suhu ruang, dimana hasil pencampuran ini adalah gel amorf yang selanjutnya dilakukan proses *aging* untuk mempercepat proses kristalisasi pada suhu yang lebih tinggi. Semakin lama proses *aging* dilakukan maka jumlah inti kristal akan meningkat dan ukuran kristal akan menurun karena massa reagen yang terdistribusi pada banyak kristal, namun akan terjadi aglomerasi dari nanokristal (Byrappa dan Yoshimura, 2012; Zhu dkk., 2013).

Proses *aging* umumnya dilakukan pada suhu ruang, namun dapat pula dilakukan pada suhu yang lebih tinggi dimana sering dilakukan pada proses sintesis zeolit *high silica* dengan dua tahap kristalisasi. Proses sintesis ini dilakukan untuk mempercepat proses kristalisasi dengan produk berukuran seragam (Cundy dan Cox, 2005). Zhu dkk. (2013) melakukan proses *aging* pada suhu 100 °C untuk sintesis ZSM-5 hierarki. Pengaruh *aging* pada sintesis material zeolit hierarki dari beberapa peneliti sebelumnya ditunjukkan pada Tabel 2.4. Proses *aging* pada sintesis ZSM-5 dapat mempengaruhi pembentukan pori meso dari interpartikel ketika dilakukan pada suhu ruang dengan waktu kurang dari 24 jam karena benih kristal zeolit yang belum terbentuk sempurna menghasilkan partikel berukuran nano membentuk aglomerasi. Penggunaan suhu *aging* yang tinggi (mendekati suhu kristalisasi) cenderung membentuk silika amorf dengan pori meso interpartikel (Zhang dan Ostraat, 2016). Material hierarki memiliki gabungan isoterm tipe I dan IV yang menunjukkan adanya pori mikro dan pori meso baik berupa pori meso intrapartikel maupun interpartikel (Yu dkk., 2016; Xue dkk., 2017).

Tabel 2.4 Pengaruh suhu dan waktu *aging* pada porositas material zeolit hierarki

Bahan	Aging		Hasil				Referensi
	Suhu (°C)	Waktu (jam)	S_{meso} (m ² /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	d_{meso} (nm)	Jenis pori	
NaAlO ₂ , <i>pyrogenic silica</i> , H ₂ O, Al(NO ₃) ₃ , TPAOH, CTABr	60	24	934	0,916	2,5	intrapartikel	Goncalves dkk., 2008
AIP, TEOS, TPAOH, H ₂ O	Suhu ruang	3	-	-	9,7	interpartikel	Yang dkk., 2011
AIP, TEOS, TPAOH, H ₂ O, CTABr, F127	100	15	197	0,197	3,5	interpartikel	Zhu dkk., 2013
AIP, TEOS, TPAOH, H ₂ O, PHAPTMS	Suhu ruang	40	235	0,307	4	interpartikel	Serrano dkk., 2014
AIP, TEOS, TPAOH, H ₂ O, Triton X-100	Suhu ruang	3	221,3	0,276	3,9	interpartikel	Narayanan dkk., 2014
Kaolin, LUDOX, silikalit, NaOH, H ₂ O, CTABr	70	6	255,78	0,31	3,06; 3,84	-	Hamid, 2015a
NaAlO ₂ , TEOS, NaOH, H ₂ O, Zn(NO ₃) ₂ ., TPAOH, CTABr, etanol, metanol	120	24	260	0,276	3-4	Interpartikel;	Sun dkk., 2018

2.7 Karakterisasi Padatan

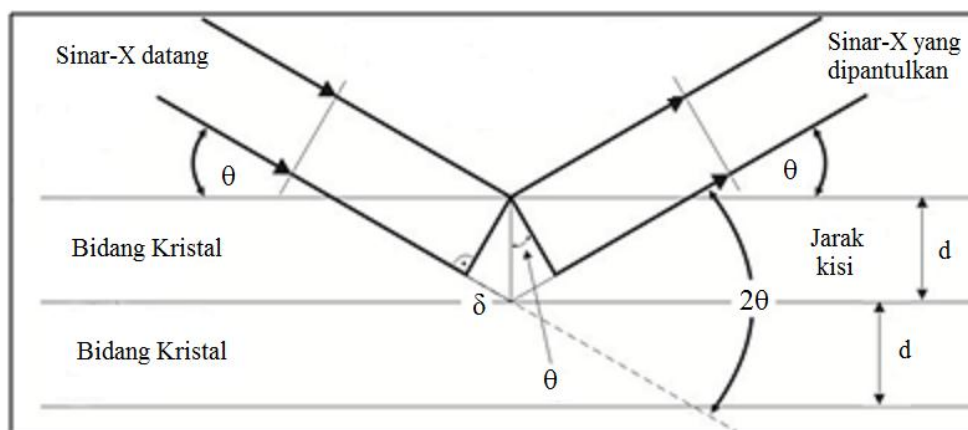
2.7.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

X-ray diffraction atau Difraksi sinar-X (XRD) merupakan salah satu teknik karakterisasi yang dapat dilakukan terhadap suatu padatan. Karakterisasi menggunakan XRD dilakukan untuk mengidentifikasi struktur kristal dari suatu padatan serta untuk menentukan kristalinitas dari suatu padatan. Teknik karakterisasi ini memanfaatkan sinar-X sebagai sumber sinarnya. Sinar-X termasuk salah satu radiasi gelombang magnetik dengan panjang gelombang berkisar antara 10^{-10} m hingga 10^{-8} m (1-100 Å), namun hanya sinar dengan panjang gelombang 0,3-0,25 Å yang dapat digunakan sebagai sumber sinar dari XRD. Sinar-X dihasilkan akibat adanya perbedaan potensial antara katoda yang berupa filamen dengan anoda yang berupa logam pada suatu ruang vakum, sehingga terdapat pergerakan elektron dengan energy besar diantara kedua elektroda (West, 1984). Penggunaan sinar-X sebagai sumber sinar dilakukan karena memiliki energi yang tinggi dengan panjang gelombang yang pendek serta ukuran dari panjang gelombangnya hampir sama dengan jarak antar atom dalam kristal yang tersusun dalam bidang atom yang beraturan (Sibilia, 1996).

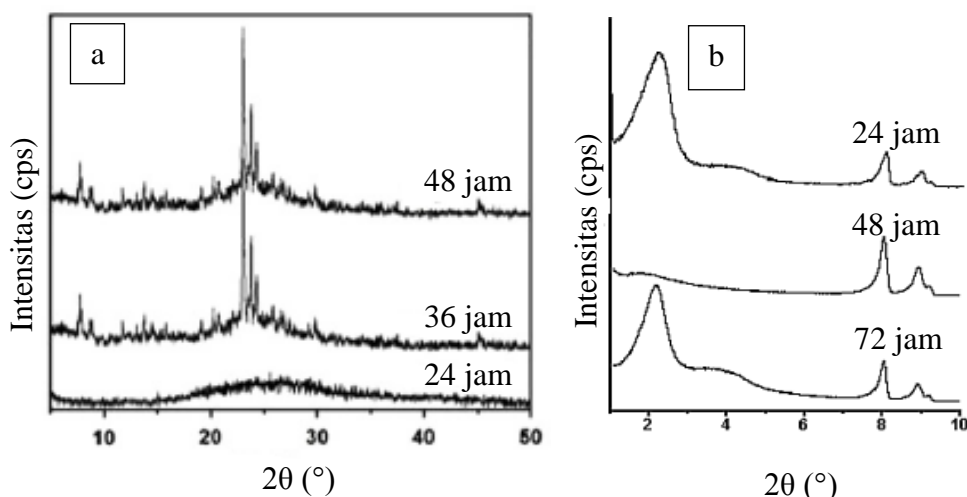
Prinsip yang digunakan dalam instrumen XRD berdasarkan pendekatan pada hukum Bragg yang menyatakan jika suatu sinar-X ditembakkan pada permukaan kristal dengan sudut θ maka sinar-X tersebut akan dipantulkan oleh lapisan yang ada pada permukaan dengan sudut pantul yang sama dengan sudut datangnya. Skema dari difraksi sinar-X ditunjukkan pada Gambar 2.5. Secara matematik, hukum Bragg dinotasikan dalam persamaan berikut,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

Dimana: n adalah bilangan bulat suatu fasa, λ adalah panjang gelombang sinar-X, d adalah jarak antara dua bidang kisi dan θ adalah sudut datang pada bidang normal. Berdasarkan persamaan 2.1, difraksi sinar-X terjadi ketika pantulan dari sinar-X memiliki sudut yang memenuhi hukum Bragg. Apabila sudut pantul melewati sudut tersebut maka akan terjadi interferensi destruktif (Cullity, 1956)



Gambar 2.5 Difraksi sinar-X (Cullity,1956)



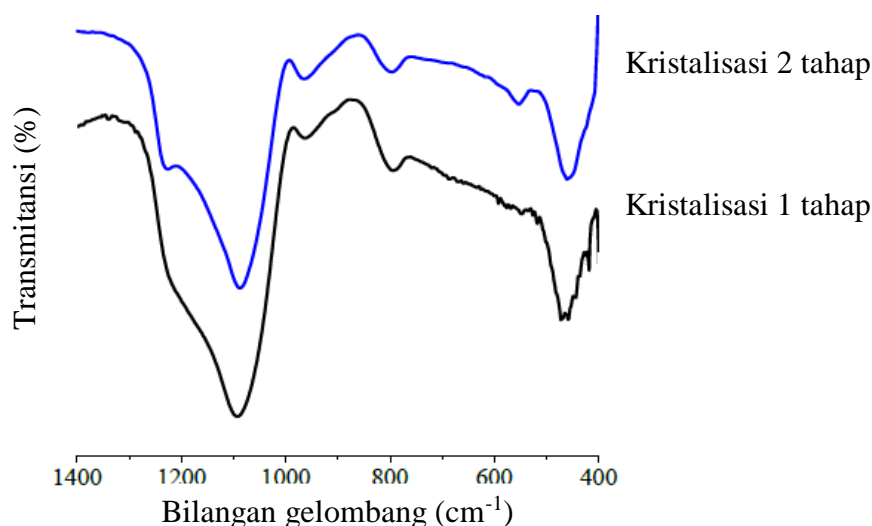
Gambar 2.6 Pola XRD ZSM-5 hierarki dengan variasi waktu *aging*. (a) sudut panjang (Zhu dkk., 2013) dan (b) sudut pendek (Goncalves dkk., 2008)

Pola difraksi dari ZSM-5 hierarki dimana pola ini seperti pola difraksi ZSM-5 konvensional. Puncak pada pola difraksi ZSM-5 berada pada 2θ 7,89°; 8,8°; 23,04°; 23,87° dan 24,32° (Treacy dan Higgins, 2001). Puncak yang sedikit melebar dengan intensitas yang menurun menunjukkan terbentuknya partikel berukuran nano serta kemungkinan terbentuknya zeolit hierarki (Zhou dkk., 2013). Pembentukan pori meso dapat pula diketahui dari pola difraksi sudut pendek pada 2θ 0,5° hingga 6°, dimana puncak khas pori meso berada pada 2θ 2,1° (Wang dkk., 2017b). Pengaruh waktu *aging* pada proses sintesis ZSM-5 hierarki dapat pula diamati dengan difraksi sinar X seperti pada Gambar 2.6a

dimana pola XRD dari ZSM-5 muncul setelah dilakukan *aging* selama 36 jam (Zhu dkk., 2013). Waktu *aging* juga mempengaruhi pembentukan pori meso pada ZSM-5 hierarki seperti pada Gambar 2.6b.

2.7.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR) merupakan teknik karakterisasi yang digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang ada dalam suatu senyawa memanfaatkan vibrasi dari gugus fungsi yang dikenai radiasi sinar inframerah. Panjang gelombang dari sinar inframerah yang biasa digunakan untuk karakterisasi adalah $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (Silverstein dkk., 2005). Menurut Prasetyoko dkk. (2016), FTIR dapat memberi informasi dalam memperkirakan struktur molekul serta gugus fungsi dari senyawa dalam padatan yang dikarakterisasi. Keunggulan dari karakterisasi menggunakan FTIR adalah waktu pengukuran/karakterisasi yang lebih singkat dan akurasinya yang lebih baik dibanding spektrometer dispersif konvensional (Sibilia, 1996).



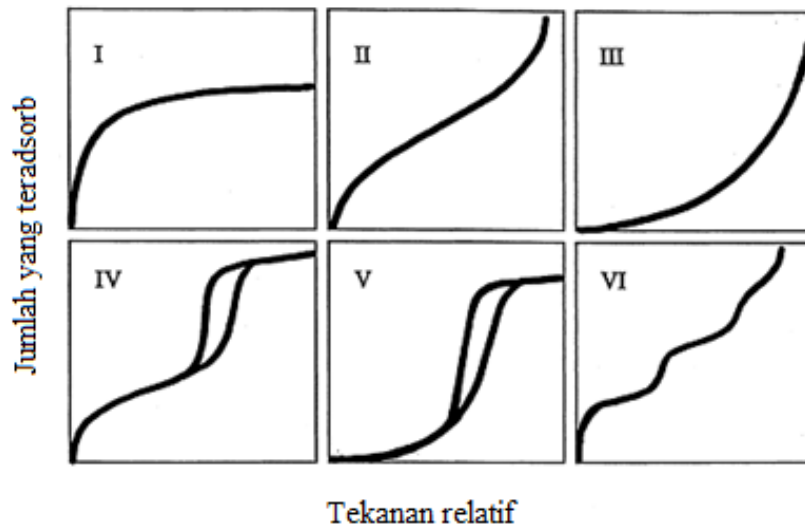
Gambar 2.7 Spektra FTIR dari ZSM-5 dengan variasi tahap kristalisasi (Hamid dkk., 2015b)

ZSM-5 hierarki memiliki spektra FTIR seperti ZSM-5 konvensional. Puncak khas dari ZSM-5 berada pada bilangan gelombang 550 cm^{-1} akibat vibrasi dari cincin pentasil khas MFI (D5R) dan 450 cm^{-1} akibat vibrasi dari gugus TO_4 (Zhu dkk., 2013). Puncak lain berada pada bilangan gelombang 1100 cm^{-1} akibat

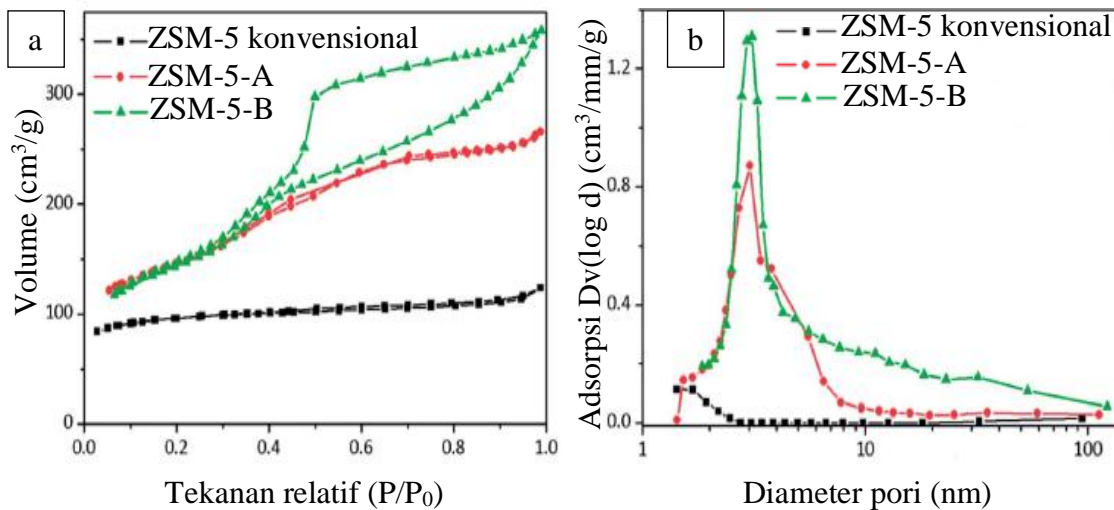
vibrasi Si-O-Si dan 1222 cm^{-1} akibat vibrasi eksternal asimetris dari Si-O-T yang mengindikasikan pembentukan kerangka ZSM-5 (Rustam dkk., 2017). Puncak landai pada bilangan gelombang $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya vibrasi dari gugus silanol terminal pada dinding permukaan pori meso yang menjadi puncak khas dari zeolit hierarki (Goncalves dkk., 2008). Gambar 2.7 menunjukkan spektra FTIR dari ZSM-5 hierarki dengan puncak landai pada bilangan gelombang $\sim 960\text{ cm}^{-1}$.

2.7.3 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Interaksi antara adsorben dan adsorbat umumnya terbagi menjadi dua yaitu adsorpsi secara fisik maupun secara kimia. Pada adsorpsi secara fisik, interaksi antara adsorben dan adsorbat terjadi secara elektrostatik sedangkan pada adsorpsi secara kimia melibatkan gaya tertentu yang mengakibatkan terbentuknya ikatan kimia. Permasalahan muncul ketika interpretasi dari studi adsorpsi yang rumit (Khalfaoui dkk., 2003). Pada tahun 1938 Brunauer, Emmett dan Teller menemukan teori BET. Teori ini didasari pada adsorpsi secara fisik dari N_2 pada suhu 77 K. Adsorpsi N_2 pada suhu rendah ini selanjutnya digunakans sebagai standar dari penentuan luas permukaan dan distribusi ukuran pori dari material berpori. Kapasitas adsorpsi dari adsorbat ditampilkan dalam bentuk isoterm adsorpsi. Teori BET membagi padatan berdasarkan pola isoterm adsorpsinya menjadi 5 tipe isoterm. IUPAC pada tahun 1985 melengkapi pembagian pola isoterm dari teori BET menjadi 6 seperti pada Gambar 2.8. Isoterm yang sering diamati adalah tipe I, II dan IV. Tipe I merupakan isoterm dari material dengan pori mikro, tipe II merupakan isoterm dari material non *porous* sedangkan tipe IV merupakan isoterm dari material dengan pori meso dengan ciri khas adanya *loop* histeresis. Material dengan pori mikro memiliki pori kurang dari 2 nm, material dengan pori meso memiliki pori dalam rentang 2 hingga 50 nm sedangkan material dengan pori makro memiliki pori dengan ukuran lebih dari 50 nm (Balbuena dan Gubbins, 1992). Material dengan pori gabungan antara mikro dan meso (pori hierarki) memiliki isoterm adsorpsi gabungan antara tipe I dan IV (Schneider, 1995).



Gambar 2.8 Klasifikasi Adsorpsi Isoterm Menurut IUPAC (Balbuena dan Gubbins, 1992)



Gambar 2.9 (a) isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 dan (b) distribusi pori BJH dari ZSM-5 konvensional, ZSM-5-A dengan *template* TPAOC dan ZSM-5-B dengan *template* CTABr (Wang dkk., 2014)

ZSM-5 hierarki adalah zeolit yang memiliki pori mikro dan pori meso. Hasil karakterisasi dengan adsorpsi-desorpsi nitrogen dari ZSM-5 hierarki memiliki perbedaan dengan ZSM-5 konvensional seperti yang dilaporkan oleh Wang dkk. (2014). ZSM-5 konvensional memiliki pori mikro dengan tipe isoterm I sedangkan ZSM-5 hierarki memiliki pori mikro dan pori meso sehingga tipe

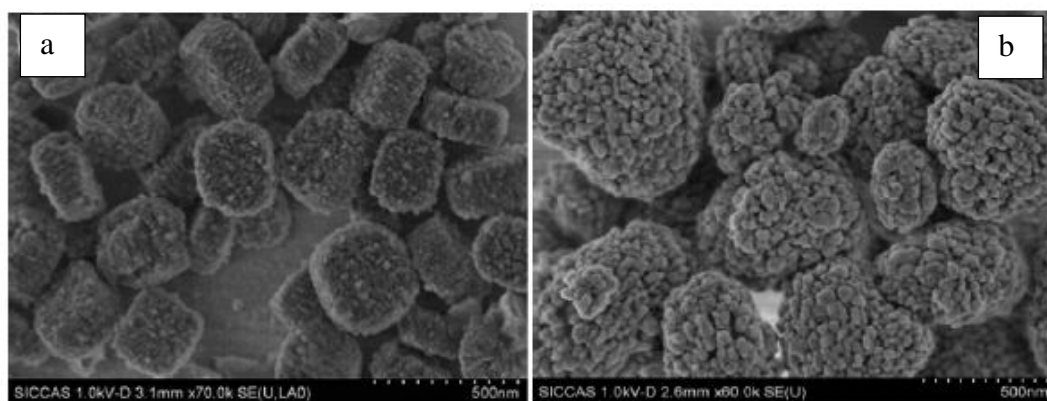
isotermnya merupakan gabungan dari tipe I dan tipe IV. Penggunaan *template* cukup berpengaruh pada pembentukan pori. Penggunaan CTABr sebagai *template* umumnya membentuk pori dengan diameter ~3 nm seperti yang dilaporkan oleh Hamid dkk (2015b), Wang dkk. (2014) dan Yu dkk. (2016). Gambar 2.9 menunjukkan isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen serta distribusi pori dari ZSM-5 hierarki dibandingkan dengan ZSM-5 konvensional.

2.7.4 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan salah satu teknik yang digunakan untuk karakterisasi suatu padatan. SEM termasuk dalam karakterisasi dengan teknik mikroskopi elektron yang menggunakan elektron sebagai cahaya. Karakterisasi menggunakan SEM dilakukan untuk mengetahui morfologi padatan dalam daerah makro dan submikron dimana pengamatan dilakukan secara tiga dimensi (Prasetyoko dkk., 2016). SEM dapat digunakan untuk mengamati morfologi dari sampel logam, keramik, komposit, katalis serta material biologis. Cara kerja dari instrumen ini adalah dengan menembakkan berkas elektron (*electron beam*) pada tegangan 2-30 kV pada permukaan sampel. Berkas elektron ini sebelumnya diubah terlebih dahulu menjadi *scanning beam* (berkas yang lebih kecil) oleh *Scanning coil* dan selanjutnya *scanning beam* ini difokuskan ke permukaan sampel oleh lensa obyektif. Elektron yang dilewatkan pada permukaan sampel akan menghasilkan sinyal yang akan ditangkap oleh detektor sehingga menghasilkan gambar dengan bidang 300-600 kali lebih baik dibandingkan dengan mikroskop optik serta menghasilkan gambar tiga dimensi (Whyman, 1996). Spektroskopi *Energy Dispersive X-ray* (EDX) merupakan salah satu teknik yang digunakan untuk mengetahui komposisi unsur tanpa meleburkan sampel. Instrumen SEM yang dilengkapi dengan detektor EDX dapat mengidentifikasi unsur serta memetakan unsur pada sampel yang dikarakterisasi (West, 1984).

Morfologi dari ZSM-5 hierarki cukup bervariasi karena adanya aglomerasi dari nanokristal dari ZSM-5. Pembentukan aglomerasi ini terjadi baik pada hasil sintesis dengan ada atau tidaknya penambahan *template* pori meso. Song dkk. (2017) dan Wang dkk. (2017b) menggunakan senyawa organosilan untuk sintesis ZSM-5 hierarki dan melaporkan bahwa morfologi dari hasil sintesis berupa

aglomerasi. Jin dkk. (2014) menggunakan CTABr dan Narayanan dkk. (2014) menggunakan Triton X-100 juga melaporkan bahwa morfologi dari ZSM-5 hierarki hasil sintesis merupakan aglomerasi nanopartikel. Zhu dkk. (2013) melakukan perbandingan antara ZSM-5 hierarki yang disintesis dengan dan tanpa penambahan *template* CTABr dan F-127 dengan hasil seperti pada Gambar 2.10. Kedua hasil sintesis menunjukkan adanya perbedaan ukuran dari aglomerasi nanopartikel yang terbentuk.



Gambar 2.10 Morfologi dari ZSM-5 hierarki. (a) penambahan CTABr+F127 dan (b) tanpa penambahan *template* (Zhu dkk., 2013)

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas, blender, mortar, ayakan 325 mesh, neraca analitik, botol polietilen, reaktor autoklaf, krusibel *stainless steel*, *hotplate-stirrer*, *magnetic stirrer*, oven, *muffle furnace*, *tubular furnace*, krusibel *stainless steel*, krusibel kapal dan kertas indikator pH universal. Instrumen yang digunakan untuk karakterisasi sampel dan hasil sintesis adalah instrumen PANalytical Minipal 4 Sulfur untuk *X-ray Fluorescence* (XRF), Philips X-pert Powder dan Bruker D2 Phaset 2nd Gen untuk difraksi sinar-X (XRD), Shimadzu Instrument Spectrum One 8400S untuk Spektroskopi inframerah (FTIR), Nova 1200 e Quantachrome untuk adsorpsi-desorpsi nitrogen serta Zeiss EVO MA 10-BRUKER 129 EV untuk *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX).

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *red mud* (lumpur residu bauksit) dari Pulau Bintan Provinsi Kepulauan Riau, natrium hidroksida (Merck, 99%), LUDOX (SiO₂ koloidal, Aldrich, 30%), tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH, C₁₂H₂₉NO, Merck, 40% *solution in water*), heksadesiltrimetilamonium bromida (CTABr, C₁₉H₄₂BrN, Aldrich), aqua DM dan gas N₂ *High Purity* (HP).

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Preparasi Sampel *Red Mud*

Sampel *red mud* (residu bauksit) diperoleh dari Pulau Bintan, Provinsi Kepulauan Riau dalam bentuk bongkahan berwarna jingga kecoklatan dan lembab. Bongkahan tersebut dikeringkan pada suhu 105 °C selama 24 jam untuk pengeringan awal. Bongkahan yang telah kering dihancurkan dengan mortar dan dihaluskan dengan blender. *Red mud* selanjutnya diayak dengan ayakan 325 mesh

agar butiran yang lebih seragam. *Red mud* yang telah halus dikeringkan kembali dalam oven pada suhu 105 °C untuk penghilangan uap air.

3.2.2 Reaksi Alkali Fusi *Red Mud* dan NaOH

Metode reaksi fusi yang dilakukan merujuk pada penelitian yang dilakukan oleh Dawam (2017). Sampel *red mud* hasil ayakan dicampur dengan NaOH hingga homogen kemudian dimasukkan dalam krusibel stainless steel. Campuran dimasukkan dalam *muffle furnace* dan dilakukan reaksi fusi pada suhu 450 °C. Produk fusi selanjutnya digunakan pada proses pembuatan *feed* natrium aluminat dan natrium silikat.

3.2.3 Pembuatan *Feed* Natrium Aluminat dan Natrium Silikat

Produk fusi yang diperoleh pada proses sebelumnya digerus dan dicampurkan dengan 127,5 mL aqua DM. Campuran dimasukkan dalam botol polipropilen. Campuran diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 24 jam pada suhu ruang. Campuran hasil pengadukan selanjutnya dipisahkan dengan filtrasi agar diperoleh filtrat (sumber Si dan Al) dan residu.

Filtrat diuapkan dan dikeringkan hingga diperoleh padatan yang selanjutnya digunakan sebagai *feed* natrium aluminat dan natrium silikat. Analisis dengan XRF, XRD dan SEM-EDX dilakukan pada padatan hasil penguapan. Residu hasil pemisahan dikeringkan pada suhu 105 °C selama 24 jam. Analisis dengan XRF dan XRD dilakukan pula pada residu kering.

3.2.4 Sintesis ZSM-5 Hierarki

Sintesis ZSM-5 hierarki dari red mud dilakukan dengan komposisi rasio molar dari metode penelitian Rustam dkk. (2017) dan modifikasi metode hidrotermal disertai penambahan CTABr dari penelitian Hamid (2015a). Komposisi rasio molar yang digunakan adalah $100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:1800\text{H}_2\text{O}:20\text{TPA}$.

Padatan hasil fusi sebagai sumber silika dan alumina ditimbang dengan massa 0,51 g. Padatan ini dilarutkan dalam 20,13 mL aqua DM dan diaduk hingga larut dalam botol polietilen. LUDOX sebagai sumber silika tambahan dengan massa 24,74 g ditambahkan secara perlahan dan diaduk kuat agar tidak terbentuk

gumpalan. Campuran diaduk selama 8 jam pada suhu ruang dengan *magnetic stirrer*. Hasil pengadukan dilakukan *aging* dengan beberapa variasi suhu (30, 50, dan 70 °C) dan waktu (6, 12 dan 24 jam). Kondisi *aging* ditunjukkan dalam Tabel 3.1. TPAOH sebagai senyawa organik pengarah struktur ditambahkan dengan massa 5,08 g disertai pengadukan selama 30 menit dengan magnetic stirrer. Botol polietilen berisi hasil pengadukan dimasukkan ke dalam oven untuk proses kristalisasi tahap pertama pada suhu 80 °C selama 48 jam. Botol polipropilen didinginkan dengan air dingin untuk menghentikan proses kristalisasi. CTABr dengan massa 11,83 g (rasio SiO₂/CTABr = 3,85) ditambahkan ke dalam campuran yang telah dingin disertai pengadukan kuat selama 1 jam. Campuran gel hasil pengadukan dipindahkan ke dalam autoklaf untuk proses kristalisasi tahap kedua dengan suhu 150 °C.

Tabel 3.1 Kondisi variasi suhu dan waktu *aging* pada saat sintesis

Suhu <i>Aging</i> (°C)	Waktu <i>Aging</i> (jam)	Nama Sampel
30	6	TOH-30-6
	12	TOH-30-12
	24	TOH-30-24
50	6	TOH-50-6
	12	TOH-50-12
	24	TOH-50-24
70	6	TOH-70-6
	12	TOH-70-12
	24	TOH-70-24

Keterangan : TOH-x-y dimana TOH: kode sampel dengan senyawa pengarah struktur TPAOH, x : suhu *aging* dan y : waktu *aging*

Padatan hasil sintesis dicuci dengan aqua DM hingga pH netral dan dikeringkan pada suhu 60 °C selama 24 jam. Padatan yang telah kering dikalsinasi pada suhu 550 °C (laju pemanasan 2 °C/menit) dengan aliran gas N₂ selama 1 jam dan dilanjutkan dengan aliran udara selama 6 jam. Padatan hasil kalsinasi

selanjutnya dilakukan karakterisasi dengan XRD, FTIR, adsorpsi-desorpsi nitrogen dan SEM-EDX.

3.3 Karakterisasi Sampel *Red Mud* dan Produk Hasil Sintesis

3.3.1 *X-ray Fluorescence (XRF)*

Padatan red mud dan hasil fusi dikarakterisasi dengan X-ray Fluorescence (XRF PANalytical Minipal 4 Sulfur). Hasil karakterisasi dengan XRF dianalisis untuk penentuan komposisi dan persen tiap unsur yang terkandung dalam sampel red mud dan hasil fusi. Padatan dengan massa 1 g diletakkan pada *sample holder* dan dianalisis dengan instrumen XRF.

3.3.2 Difraksi Sinar-X (XRD)

Padatan red mud, hasil fusi, residu fusi dan hasil sintesis dikarakterisasi difraksi sinar-X dimana instrument XRD Philips X-pert Powder untuk sudut 5-50° dan Bruker D2 Phaset 2nd Gen untuk sudut 1-10°. Hasil difraktogram digunakan untuk mengetahui struktur kristal, menentukan fase kristal, tingkat kristalinitas serta ukuran butiran dari sampel. Padatan dengan massa 0,5 g digerus hingga halus dan diletakkan pada sample holder serta diratakan. Padatan dikarakterisasi dengan Difraktometer sinar-X (sumber radiasi sinar CuKα, λ = 1,54056 Å, pada 40 kV dan 30 mA) pada sudut 2θ antara 5-50° dengan kecepatan scan 0,04°/detik. Difraktogram yang diperoleh dicocokkan dengan database. Perhitungan ukuran butiran dilakukan dengan persamaan Scherrer (Cullity, 1967) sebagai berikut,

$$D_p = \frac{0,94 \lambda}{\beta \frac{1}{2} \cos \theta} \quad (3.1)$$

Dimana D_p = rata-rata ukuran butiran (nm)

$\beta_{1/2}$ = setengah lebar puncak (FWHM) (rad)

θ = sudut difraksi (°)

λ = panjang gelombang sinar X (1,54056 Å)

3.3.3 Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Padatan red mud, hasil fusi dan hasil sintesis dikarakterisasi dengan Spektroskopi inframerah (FTIR Shimadzu Instrument Spectrum One 8400S). Hasil karakterisasi dengan spektroskopi inframerah digunakan untuk menentukan ikatan yang terbentuk pada bilangan gelombang $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Padatan dengan massa 1 mg ditambahkan dengan 100 mg KBr disertai penggerusan. Hasil penggerusan dibentuk menjadi pelet dengan alat hidrolik. Pelet diletakkan pada *sample holder* dan dianalisis dengan spektrofotometer inframerah.

3.3.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Hasil sintesis dianalisis dengan instrumen Nova 1200 e Quantachrome untuk mengetahui isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen. Padatan dengan massa 0,2 g divakum (*degassing*) selama 3 jam pada suhu $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ kemudian dialiri gas N_2 pada suhu 77 K. Luas permukaan spesifik (S_{BET}) diamati berdasarkan total gas yang teradsorb pada permukaan padatan yang dihitung dengan metode BET (Brunauer-Emmet-Teller). Data yang diperoleh pada pengukuran ini adalah volume, diameter pori dan luas permukaan.

3.3.5 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)

Red mud, hasil fusi, residu fusi dan hasil sintesis dikarakterisasi dengan Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM Zeiss EVO MA 10 dan EDX BRUKER 129 EV). Hasil karakterisasi dengan SEM-EDX digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan serta persebaran unsur pada sampel. Padatan dilapisi dengan Pd/Au selama 15 menit pada tekanan 6×10^{-2} mbar dan diletakkan pada alas *carbon tape*. Padatan diamati morfologi permukaannya dengan SEM sedangkan persebaran unsur pada morfologi tersebut dianalisis dengan EDX.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis ZSM-5 hierarki dari *red mud* Pulau Bintan dengan reaksi alkali fusi sebagai perlakuan awal. Sintesis ZSM-5 hierarki dilakukan dengan variasi suhu dan waktu *aging* masing-masing pada 30, 50 dan 70 °C selama 6, 12 dan 24 jam dengan penambahan TPAOH sebagai pengarah struktur MFI dan CTABr sebagai *template* pengarah pori meso. Metode sintesis yang digunakan adalah metode hidrotermal dengan dua tahap krsitalisasi yaitu pada suhu 80 °C dan 150 °C. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan instrumen difraksi sinar-X (XRD), spektroskopi inframerah (FTIR), adsorpsi-desorpsi N₂ dan SEM-EDX.

4.1 Karakterisasi *Red Mud* Pulau Bintan

Red mud adalah residu tidak terlarut dari pengolahan bauksit dengan proses Bayer (Hind dkk., 1999). Kandungan alumina yang belum terlarut dalam *red mud* dapat berbeda tergantung pada beberapa faktor seperti jenis bauksit, cara pengolahan bauksit serta area geologi dari bauksit yang digunakan (Liu dkk., 2009). Komposisi *red mud* dari Pulau Bintan dapat pula berbeda dengan *red mud* yang berasal dari daerah lain, sehingga perlu dilakukan karakterisasi awal. Pada penelitian ini, sampel *red mud* dari Pulau Bintan dilakukan karakterisasi dengan instrumen XRF, XRD dan FTIR. Komposisi senyawa oksida dalam sampel *red mud* diketahui dari hasil karakterisasi dengan instrumen XRF.

Hasil karakterisasi dengan XRF menunjukkan bahwa komposisi utama dari *red mud* Pulau Bintan didominasi oleh Fe₂O₃, Al₂O₃ dan SiO₂. Senyawa oksida lain dalam *red mud* seperti TiO₂, CaO dan PbO, memiliki persentase yang lebih kecil dibanding ketiga senyawa mayor yang telah disebutkan sebelumnya. Hasil yang serupa juga dilaporkan oleh peneliti yang menggunakan *red mud* dari berbagai negara seperti China (Man dkk., 2017), Korea (Choo dkk., 2016) dan Australia (Snars dkk., 2009). Komposisi *red mud* dari Pulau Bintan ditampilkan dalam Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Komposisi *red mud* dari Pulau Bintan

Senyawa oksida	Berat (%)
Fe_2O_3	35,15
Al_2O_3	31
SiO_2	29,45
P_2O_5	0,61
TiO_2	2,81
CaO	0,26
CuO	0,12
PbO	0,19
BaO	0,10
V_2O_5	0,08
ZnO	0,05
Senyawa lain	0,18



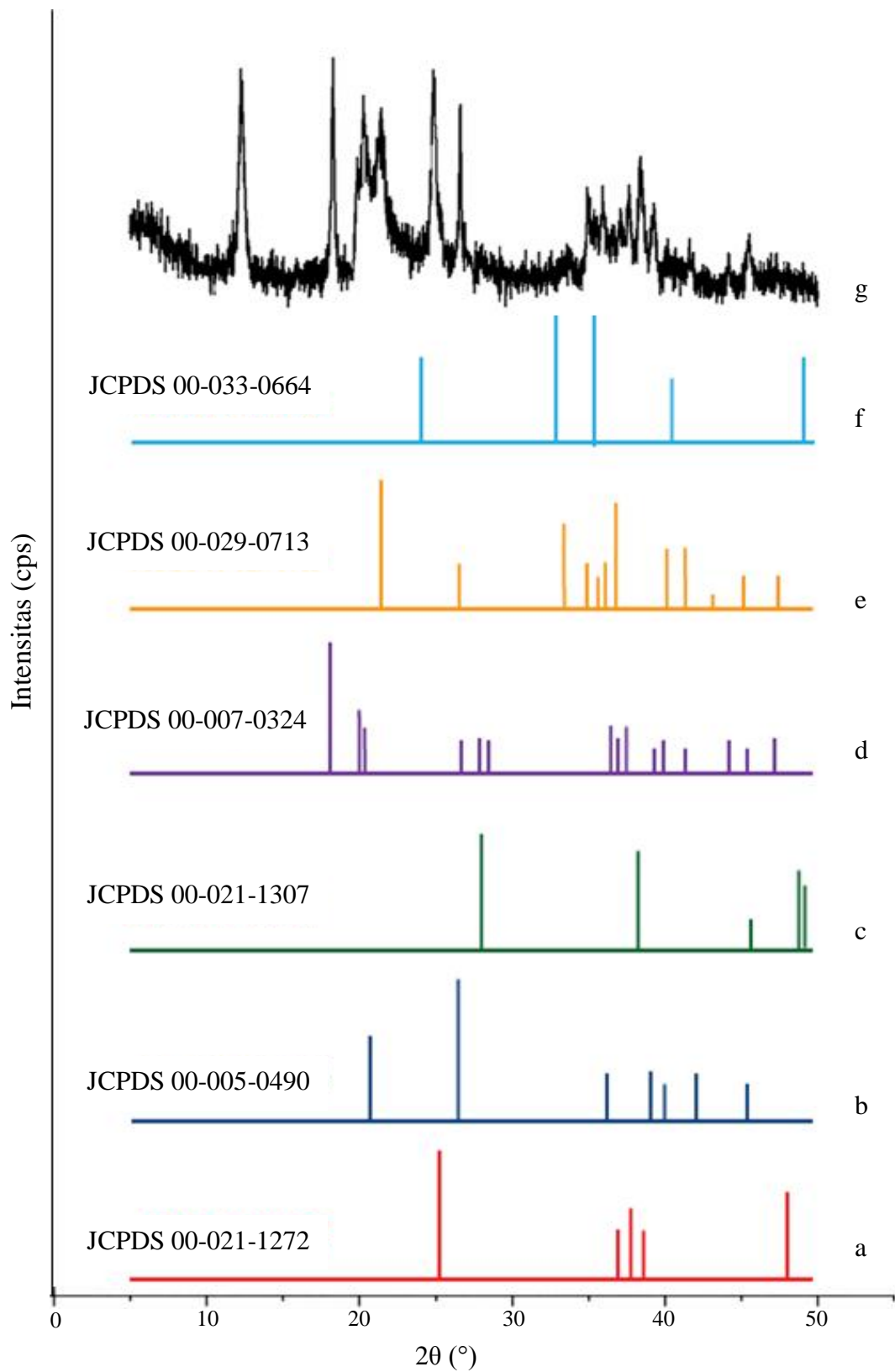
(a)



(b)

Gambar 4.1 Preparasi *red mud* dari Pulau Bintan. (a) awal dan (b) hasil pengayakan 325 mesh

Carneiro dkk. (2018) melaporkan bahwa *red mud* dengan kandungan Fe_2O_3 yang tinggi akan memiliki warna cenderung merah. Hal ini sesuai dengan penampakan warna dari *red mud* Pulau Bintan yang memiliki warna coklat sedikit kemerahan (Gambar 4.1) akibat tingginya kandungan Fe_2O_3 (35,15%). Alumina dan Silika yang terkandung dalam *red mud* memiliki persentase masing-masing 31% dan 29,45%. Jumlah alumina dan silika dalam *red mud* cukup tinggi dan dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku material berbasis aluminosilikat.

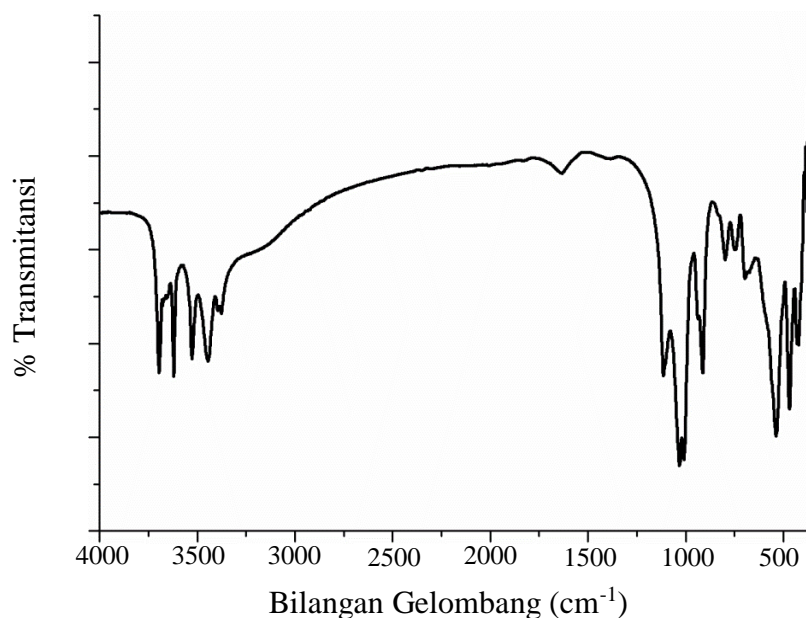


Gambar 4.2 Pola difraksi sinar-X dari (a) *anatase*, (b) *quartz*, (c) *boehmite*, (d) *gibbsite*, (e) *goethite*, (f) *hematite* dan (g) *red mud* Pulau Bintan

Padatan *red mud* Pulau Bintan ini juga dikarakterisasi dengan instrumen XRD untuk mengetahui fase mineral yang terkandung dalam sampel. *Red mud* umumnya mengandung mineral yang belum terlarut dalam proses Bayer seperti *hematite*, *goethite*, *gibbsite*, *quartz*, *anatase* dan *boehmite* (Guo dkk., 2013; Carneiro dkk., 2018 dan Deihimi dkk., 2018). Gambar 4.2 adalah pola difraksi sinar-X dari *red mud* Pulau Bintan. Pola difraksi ini memiliki kemiripan pola dengan hasil yang dilaporkan oleh Sushil dan Batra (2011) dan Ramdhani dkk. (2015). Kandungan mineral dalam *red mud* Pulau Bintan yang dilaporkan oleh Ramdhani diantaranya adalah *hematite* ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), *goethite* (FeOOH), *gibbsite* ($\text{Al}(\text{OH})_3$), *quartz* ($\alpha\text{-SiO}_2$), *anatase* ($\beta\text{-TiO}_2$) dan *boehmite* ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$). Oleh karena itu dilakukan perbandingan antara pola difraksi *red mud* Pulau Bintan dengan standar dari beberapa mineral tersebut.

Puncak difraksi untuk *hematite* (JCPDS 00-033-0664) terdapat pada $2\theta = 33,74^\circ$ dan $35,94^\circ$. Puncak difraksi untuk *gibbsite* (JCPDS 00-007-0324) terdapat pada $2\theta = 18,31^\circ$; $19,36^\circ$; $20,27^\circ$ dan $26,6^\circ$. Puncak difraksi untuk *boehmite* (JCPDS 00-021-1307) terdapat pada $38,48^\circ$ dan $45,48^\circ$. Puncak difraksi untuk *anatase* (JCPDS 00-021-1272) terdapat pada $2\theta = 24,94^\circ$; $37,7^\circ$ dan $38,48^\circ$. Puncak difraksi untuk *quartz* (JCPDS 00-005-0490) terdapat pada $2\theta = 26,6^\circ$ dan $44,22^\circ$. Puncak difraksi untuk *goethite* (JCPDS 00-029-0713) terdapat pada $2\theta = 21,45^\circ$; $26,6^\circ$ dan $37,09^\circ$. Puncak difraksi pada $2\theta = 12,3^\circ$ menurut Sushil dan Batra (2011) merupakan puncak dari aluminium silikat ($\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z$). Pola difraksi sinar-X *red mud* pada Gambar 4.2 memiliki *hump* pada $2\theta \sim 20\text{-}30^\circ$ dan $\sim 34\text{-}42^\circ$ yang menunjukkan adanya mineral dengan fase amorf. Adanya fase amorf ini terbentuk ketika proses Bayer berlangsung (Deihimi dkk., 2018).

Padatan *red mud* juga dikarakterisasi menggunakan spektroskopi inframerah (FTIR) untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang ada dalam *red mud*. Spektrum inframerah untuk *red mud* ditunjukkan pada Gambar 4.3. *Red mud* dari Pulau Bintan ini memiliki spektrum inframerah seperti yang telah dilaporkan oleh Gök dkk. (2007), Sushil dan Batra (2011) dan Deihimi dkk. (2018).



Gambar 4.3 Spektrum Inframerah dari *red mud* Pulau Bintang

Pada Gambar 4.3 terdapat beberapa puncak yang muncul dari spektrum inframerah *red mud*. Puncak-puncak tersebut menunjukkan adanya beberapa gugus fungsi seperti gugus OH, Si-O-Si, Si-O, Al-O dan Fe-O yang ada dalam senyawa dalam *red mud*. Puncak yang muncul selanjutnya dibandingkan dengan data dari referensi dan ditampilkan pada Tabel 4.2. Spektrum inframerah yang diperoleh memperkuat hasil karakterisasi dengan XRF yang mana unsur Fe, Al dan Si merupakan unsur yang dominan dalam *red mud* Pulau Bintang.

Tabel 4.2 Daftar puncak pada spektrum inframerah *red mud* Pulau Bintang

Jenis Vibrasi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)
Vibrasi ulur OH	3695, 3622, 3527 dan 3448
Vibrasi tekuk OH	1637
Vibrasi ulur Si-O-M (M=Si, Al atau Fe)	1121, 1031 dan 1008
Vibrasi ulur Si-O	937, 912, 796 dan 750
Vibrasi ulur Al-O	698
Vibrasi tekuk Si-O-Al	538
Vibrasi ulur Fe-O	470
Vibrasi tekuk T-O (T=Al atau Si)	426

4.2 Hasil Reaksi Alkali Fusi dan Pembuatan *Feed* Natrium Aluminat dan Natrium Silikat dari Red Mud Pulau Bintan

Red mud memiliki potensi sebagai sumber Al dan Si pada sintesis material zeolit karena kandungan Al_2O_3 dan SiO_2 yang cukup tinggi. Pada Tabel 4.1 diketahui bahwa komposisi utama dari *red mud* selain Al_2O_3 dan SiO_2 adalah Fe_2O_3 . Kandungan Fe_2O_3 dalam *red mud* bahkan lebih tinggi dibanding kedua senyawa yang akan dimanfaatkan pada sintesis zeolit. Wulandari (2016) melaporkan bahwa Fe_2O_3 dalam *red mud* Pulau Bintan dapat dipisahkan dari Al_2O_3 dan SiO_2 melalui reaksi alkali fusi. Penambahan NaOH pada alkali fusi ini dilakukan dengan perbandingan massa NaOH:*red mud* 1:1 dan pemanasan pada suhu 600 °C. Dawam (2017) melakukan variasi suhu pemanasan untuk mengetahui suhu dengan jumlah Al_2O_3 dan SiO_2 tertinggi yang diperoleh setelah alkali fusi *red mud* Pulau Bintan. Suhu optimal yang dilaporkan oleh Dawam (2017) adalah 450°C. Alkali fusi merupakan proses dekomposisi silika dan alumina dalam mineral dengan penambahan senyawa alkali disertai pemanasan pada suhu tinggi (Wang dan Lin, 2009). Alkali fusi banyak digunakan untuk dekomposisi serta aktivasi SiO_2 dan Al_2O_3 dalam abu layang (Ojha dkk., 2004) dan kaolin (Ayele dkk., 2016). Hasil dari alkali fusi adalah *molten* alumina dan *molten* silika yang dapat larut dalam air (Wahyuni, 2009).

Pada penelitian ini dilakukan alkali fusi dengan metode yang telah dioptimasi oleh Wulandari (2016) dan Dawam (2017). *Red mud* Pulau Bintan ditambah NaOH (perbandingan massa NaOH:*red mud* 1:1) dan dipanaskan pada suhu 450°C selama 2 jam. Pemisahan senyawa selain *molten* alumina dan *molten* silika dilakukan dengan penambahan aqua DM. Campuran aqua DM dan hasil fusi diaduk selama 24 jam kemudian dilakukan pemisahan antara residu dan filtrat. *Feed* natrium aluminat dan natrium silikat diperoleh dari hasil penguapan filtrat seperti pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Hasil alkali fusi

Tabel 4.3 Perbandingan komposisi senyawa mayor dalam padatan hasil alkali fusi

Senyawa oksida	Berat (%)	
	<i>Feed</i>	Residu
Fe ₂ O ₃	0,34	42,57
Al ₂ O ₃	50,50	22
SiO ₂	15,50	29,85
TiO ₂	-	3,45

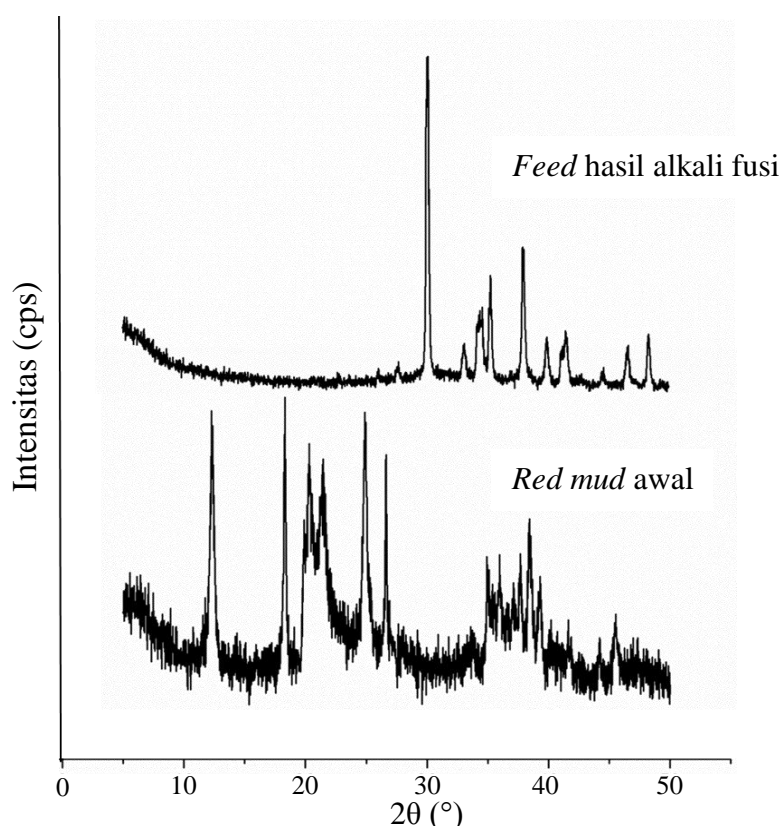
Kedua padatan yang diperoleh dari proses alkali fusi dikarakterisasi dengan XRF. Tabel 4.3 menunjukkan komposisi senyawa yang ada pada produk alkali fusi. Kandungan Fe₂O₃ yang tinggi dalam residu (42,57%) mengakibatkan warna residu lebih pekat dibandingkan dengan warna red mud sebelum alkali fusi (35,15%), seperti yang dilaporkan oleh Carneiro dkk. (2018). TiO₂ juga hanya muncul pada hasil karakterisasi XRF dari residu. Hal ini menunjukkan bahwa residu proses alkali fusi memiliki oksida logam yang sukar larut dalam air pada kondisi basa.

Pada proses alkali fusi terjadi reaksi antara NaOH dan alumina serta silika dalam red mud membentuk garam natrium aluminat dan natrium silikat. Ojha dkk. (2014) melaporkan bahwa reaksi yang terjadi dalam proses alkali fusi seperti pada persamaan 4.1 dan persamaan 4.2.



Pada persamaan 4.1 dan persamaan 4.2 diketahui bahwa pada proses alkali fusi, Al₂O₃ dan SiO₂ akan bereaksi dengan NaOH membentuk garam NaAlO₂ dan

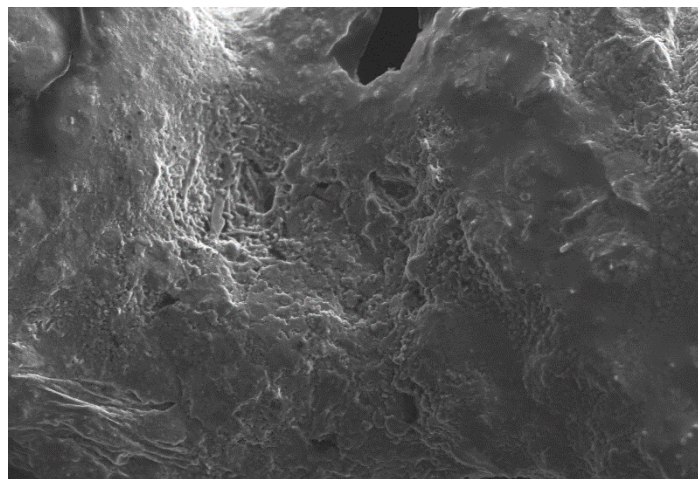
Na_2SiO_3 . Wahyuni (2009) melaporkan bahwa garam yang dihasilkan dari proses alkali fusi dapat terlarut dalam air, sedangkan besi oksida tidak sehingga akan dihasilkan *feed* dengan kandungan garam alumina dan silika. Hal ini sesuai dengan hasil XRF dari *feed* dimana kandungan Fe_2O_3 yang kecil (0,34%) namun memiliki kandungan Al_2O_3 yang besar (50,5%). Kandungan SiO_2 pada residu cukup besar (29,85%) dibandingkan kandungan dalam *feed* (15,5%). Hal ini diperkirakan terjadi akibat konsentrasi NaOH yang terlalu rendah untuk melarutkan seluruh kandungan SiO_2 dan Al_2O_3 dalam red mud. Ye dkk. (2017) melaporkan bahwa kelarutan SiO_2 dan Al_2O_3 meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi NaOH yang digunakan serta kelarutan Al_2O_3 lebih besar dibandingkan SiO_2 pada kondisi basa. Hal ini mendukung hasil XRF yang menunjukkan kandungan Al_2O_3 dalam *feed* yang lebih besar dibanding kandungan SiO_2 .



Gambar 4.5 Pola difraksi sinar-X dari *red mud* Pulau Bintan dan *feed* hasil alkali fusi

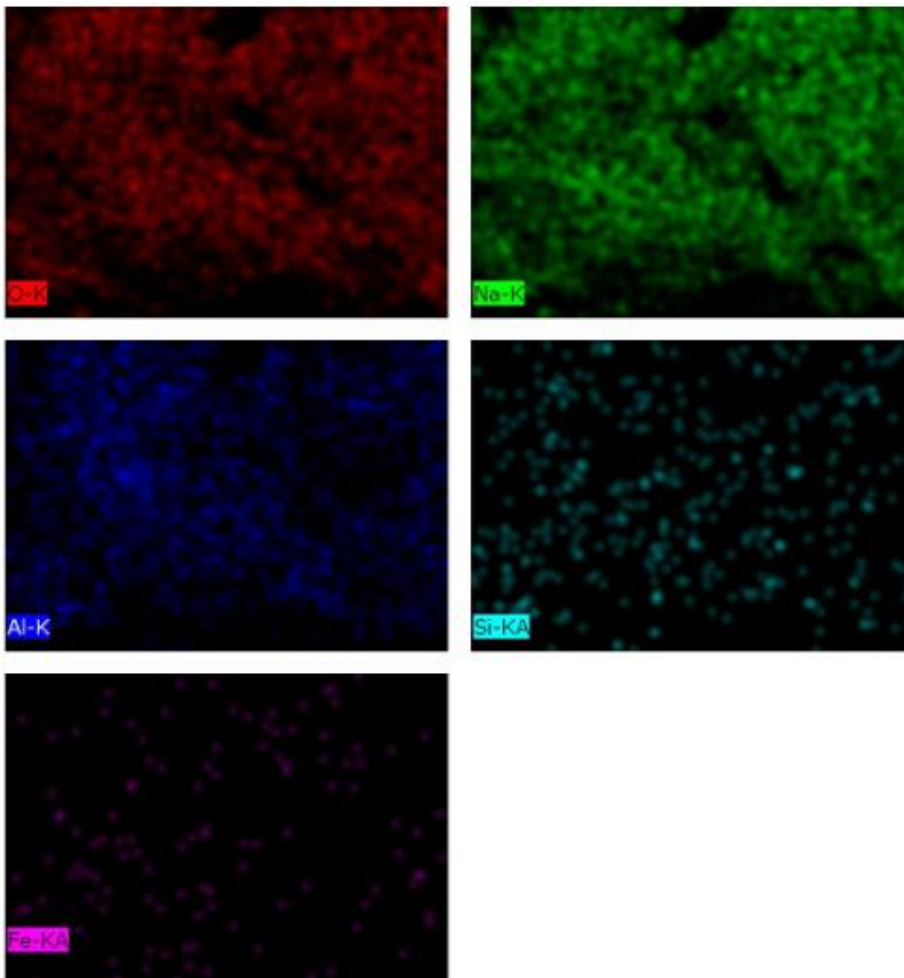
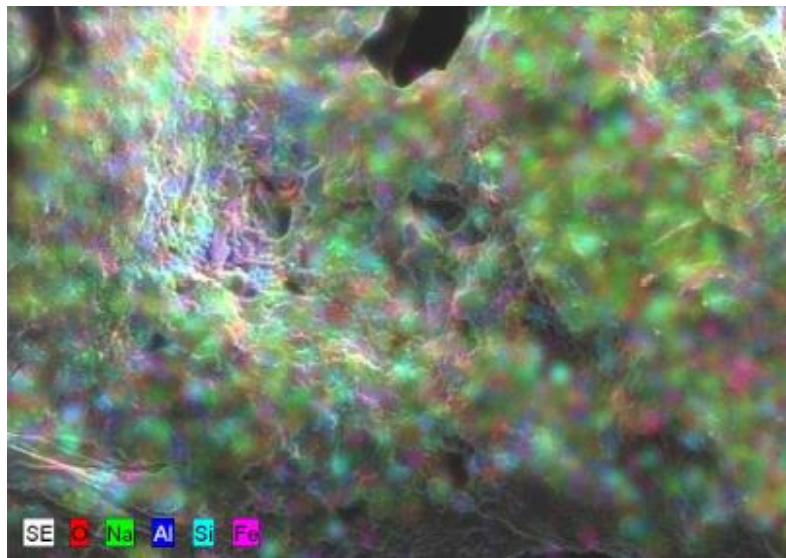
Feed yang diperoleh dari hasil alkali fusi *red mud* juga dikarakterisasi dengan XRD dengan pola difraksi seperti pada Gambar 4.5. Pada pola difraksi dari

feed hasil alkali fusi diketahui bahwa tidak ada puncak-puncak khas mineral yang awalnya terdapat pada *red mud* seperti *gibbsite*, *hematite* dan *quartz*. Hal ini menunjukkan bahwa mineral aluminosilikat dalam *feed* telah bereaksi dengan NaOH membentuk garam alumina dan garam silika. Kandungan besi oksida dalam *feed* juga hampir tidak terdeteksi karena tidak adanya puncak dari persenyawaan besi oksida. Hasil yang diperoleh ini juga telah dilaporkan oleh Dawam (2017) sehingga dapat disimpulkan bahwa proses alkali fusi dapat digunakan untuk perlakuan awal *red mud* sebelum digunakan sebagai sumber alumina dan silika.



Gambar 4.6 Mikrograf dari *feed* hasil alkali fusi

Kandungan Na dalam *feed* tidak diketahui dari hasil XRF, sehingga dilakukan karakterisasi dengan SEM-EDX. Mikrograf dari *feed* hasil alkali fusi ditunjukkan pada Gambar 4.6. Morfologi dari *feed* hasil alkali fusi memiliki permukaan yang terlihat kasar dan tidak rata. Ukuran dari partikel terlihat besar karena hasil dari pengeringan tidak dihaluskan sebelum pengujian dengan SEM. Hal ini dilakukan agar kontak sampel dan udara dapat diminimalisir. Hasil pengeringan filtrat awalnya berupa kerak yang melekat pada dinding botol PP yang digunakan sebagai wadah. Kerak hasil pengeringan filtrat diambil dari dalam botol PP secepatnya setelah keluar dari oven, untuk menghindari kontak sampel dengan udara.



Gambar 4.7 Pemetaan unsur dari *feed* hasil alkali fusi

Hasil pemetaan unsur pada *feed* hasil alkali fusi seperti pada Gambar 4.7. Pada mikrograf pemetaan unsur dari *feed* hasil alkali fusi diketahui bahwa unsur Na memiliki persebaran yang merata pada seluruh permukaan partikel *feed*. Unsur lain yang memiliki persebaran merata adalah O dan Al. Persebaran unsur Si terlihat lebih sedikit dibanding unsur Al dimana menguatkan hasil karakterisasi dengan XRF. Unsur Fe terlihat namun dalam jumlah yang kecil. Hasil ini menunjukkan bahwa dalam *feed* hasil alkali fusi terdapat unsur Na yang selanjutnya dapat digunakan sebagai mineralizer pada proses sintesis ZSM-5. Komposisi unsur yang tersebar pada permukaan hasil proses alkali fusi ditunjukkan pada Tabel 4.4

Tabel 4.4 Data EDX komposisi unsur pada permukaan *feed* hasil proses alkali fusi

Unsur	% Atom
Na	69,52
O	25,83
Al	4,41
Si	0,16
Fe	0,09

4.3 Sintesis ZSM-5 Hierarki dari *Red Mud* Pulau Bintan

ZSM-5 hierarki telah disintesis dengan metode dua tahap kristalisasi hidrotermal seperti yang dilakukan oleh Hamid dkk. (2015). Sintesis ZSM-5 hierarki dilakukan dengan komposisi rasio molar yang telah dilaporkan oleh Rustam dkk. (2017) yakni $100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:1800\text{H}_2\text{O}:20\text{TPA}$. Proses sintesis dilakukan dengan *feed* hasil alkali fusi sebagai sumber alumina dan silika, LUDOX sebagai sumber tambahan silika, TPAOH sebagai agen pengarah struktur MFI serta CTABr sebagai pengarah pori meso. Penggunaan CTABr dilakukan untuk membentuk pori meso yang teratur seperti yang dilaporkan oleh Goncalves dkk. (2008).

Sintesis ZSM-5 hierarki dari *red mud* Pulau Bintan ini diawali dengan pelarutan *feed* hasil alkali fusi dengan aqua DM. Massa dan volume bahan yang digunakan sesuai dengan hasil perhitungan yang dilampirkan pada Lampiran B.

Proses pelarutan *feed* hasil alkali fusi dengan aqua DM dilakukan hingga *feed* terlarut sempurna. Pada proses sintesis ini tidak dilakukan penambahan NaOH karena *feed* hasil alkali fusi telah memiliki kandungan Na^+ untuk agen mineralisasi material aluminosilikat seperti yang dilaporkan oleh Dawam (2017). Pada umumnya sintesis material aluminosilikat dilakukan dalam suasana basa, dimana pada suasana ini mineralisasi terjadi. Spesi silikat akan berada dalam bentuk oligomer yang nantinya dapat dengan mudah berinteraksi dengan spesi aluminat (Smitha dkk., 2006). Proses depolimerisasi spesi aluminat dan silikat pada material aluminosilikat terjadi pada suasana basa baik untuk zeolit maupun geopolimer (Ye dkk., 2017). Pada proses alkali fusi telah dilakukan pengukuran pH untuk filtrat sebelum dilakukan penguapan. Filtrat hasil proses alkali fusi memiliki pH 12, dimana diperkirakan cukup basa untuk proses sintesis ZSM-5 hierarki. Pada pH ini spesi silika akan membentuk ion $\text{Si}(\text{OH})_4^-$ yang menjadi ion utama dalam proses pembentukan kerangka zeolit (Hamdan, 1992). Proses sintesis ZSM-5 hierarki memerlukan SiO_2 dalam jumlah besar, sedangkan kandungan SiO_2 dalam *feed* hasil alkali fusi hanya 15,5% sehingga perlu penambahan SiO_2 dari sumber lain. LUDOX adalah salah satu sumber SiO_2 yang dapat digunakan pada proses sintesis ZSM-5 (Hamid dkk., 2015b). Penambahan LUDOX dilakukan setelah *feed* hasil alkali fusi terlarut sempurna. Penambahan LUDOX dilakukan perlahan dan diselingi dengan penambahan aqua DM agar tidak terbentuk gumpalan. Campuran diaduk dengan magnetic stirrer selama 8 jam pada suhu ruang. Hal ini dilakukan agar partikel terdistribusi merata. Hasil pengadukan selanjutnya dilakukan proses *aging* dengan variasi suhu dan waktu *aging* seperti pada Tabel 3.1. *Aging* dalam metode hidrotermal berperan penting pada pembentukan gel reaktan dimana berpengaruh pada proses nukleasi dan kinetika pertumbuhan kristal zeolit. Pada proses *aging* ini *seed* kristal umumnya terbentuk pada suhu dan waktu tertentu untuk memulai proses nukleasi tersebut. Peran dari proses *aging* diantaranya adalah dapat menaikkan laju nukleasi, mengurangi ukuran kristal, meningkatkan populasi kristal, mengurangi waktu induksi serta durasi kristalisasi dari zeolit (Johnson dan Arshad, 2014).

Penambahan TPAOH dilakukan setelah proses *aging*. Hal ini dilakukan untuk pembentukan struktur MFI dalam campuran. Tahap selanjutnya adalah

proses kristalisasi pertama dengan metode hidrotermal pada 80°C selama 48 jam. Proses kristalisasi ini terjadi secara kontinyu, diawali dengan reaksi kondensasi dan diikuti oleh polimerisasi larutan jenuh membentuk ikatan Si-O-Al. Selama proses hidrotermal berlangsung, terjadi pembentukan jaringan ikatan Si-O-Al dan menghasilkan klaster (prekursor ZSM-5) yang berukuran nano (nanokristal) (Cundy dan Cox, 2005). Nanoklaster ini selanjutnya mengalami penataan menjadi agregat yang lebih besar melalui pemanasan. Hasil dari proses hidrotermal harus segera didinginkan agar pertumbuhan kristal tidak terus berlangsung yang dapat menyebabkan terbentuknya partikel ZSM-5 yang lebih besar. Hal ini tidak diinginkan karena gabungan dari partikel-partikel tersebut sulit untuk dibentuk mesostruktur dengan adanya penambahan surfaktan CTABr. Qoniah (2014) melaporkan bahwa ZSM-5 hierarki dari kaolin dengan kristalisasi pada suhu 80°C selama 48 jam belum membentuk partikel yang berukuran besar namun memiliki luas permukaan meso (S_{meso}) besar. Pada proses kristalisasi tahap pertama ini diharapkan partikel berukuran sangat kecil sehingga setelah penambahan CTABr akan terbentuk gabungan partikel ZSM-5 dengan distribusi pori meso yang baik. Oleh karena itu, proses kristalisasi tahap pertama sangat berpengaruh terhadap pembentukan pori yang berukuran meso pada tahap selanjutnya.

Surfaktan CTABr dengan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{CTABr}=3,85$ ditambahkan secara perlahan-lahan agar tidak terbentuk gumpalan disertai dengan pengadukan yang kuat. Campuran hasil pengadukan dipanaskan pada suhu 150°C untuk kristalisasi tahap kedua. Fungsi dari CTABr adalah mengarah struktur pori meso. Proses kristalisasi kedua merupakan tahap kristalisasi pembentukan pori berukuran meso dimana terjadi interaksi antara surfaktan dengan nanopartikel aluminosilikat (Goncalves dkk., 2008). Hasil dari proses kristalisasi tahap kedua dicuci dengan aquades dengan cara disaring hingga pH filtrat menjadi netral. Padatan hasil pencucian kemudian dipanaskan pada suhu 60°C selama 1 hari untuk menghilangkan air. Penghilangan air pada suhu rendah dilakukan agar air keluar secara perlahan sehingga tidak merusak kerangka Si-O-Al yang sangat rapuh, sebagaimana yang telah dilaporkan oleh Perego dan Villa (1997) yang menyebutkan bahwa penghilangan air pada suhu rendah dapat mengurangi kerusakan struktur padatan. Padatan yang terbentuk kemudian dikalsinasi pada

suhu 550°C selama 1 jam dengan kenaikan suhu 2°C/menit menggunakan aliran gas nitrogen agar dekomposisi templat berlangsung perlahan sehingga tidak merusak struktur kerangka dan memperkuat pembentukan ikatan aluminosilikat (Si-O-Al) yang rapuh (Bérubé dan Kaliaguine, 2008). Selanjutnya dilakukan kalsinasi pada suhu 550°C selama 6 jam pada udara bebas untuk menghilangkan templat organik (karbon) dan menguatkan jaringan Si-O-Al.

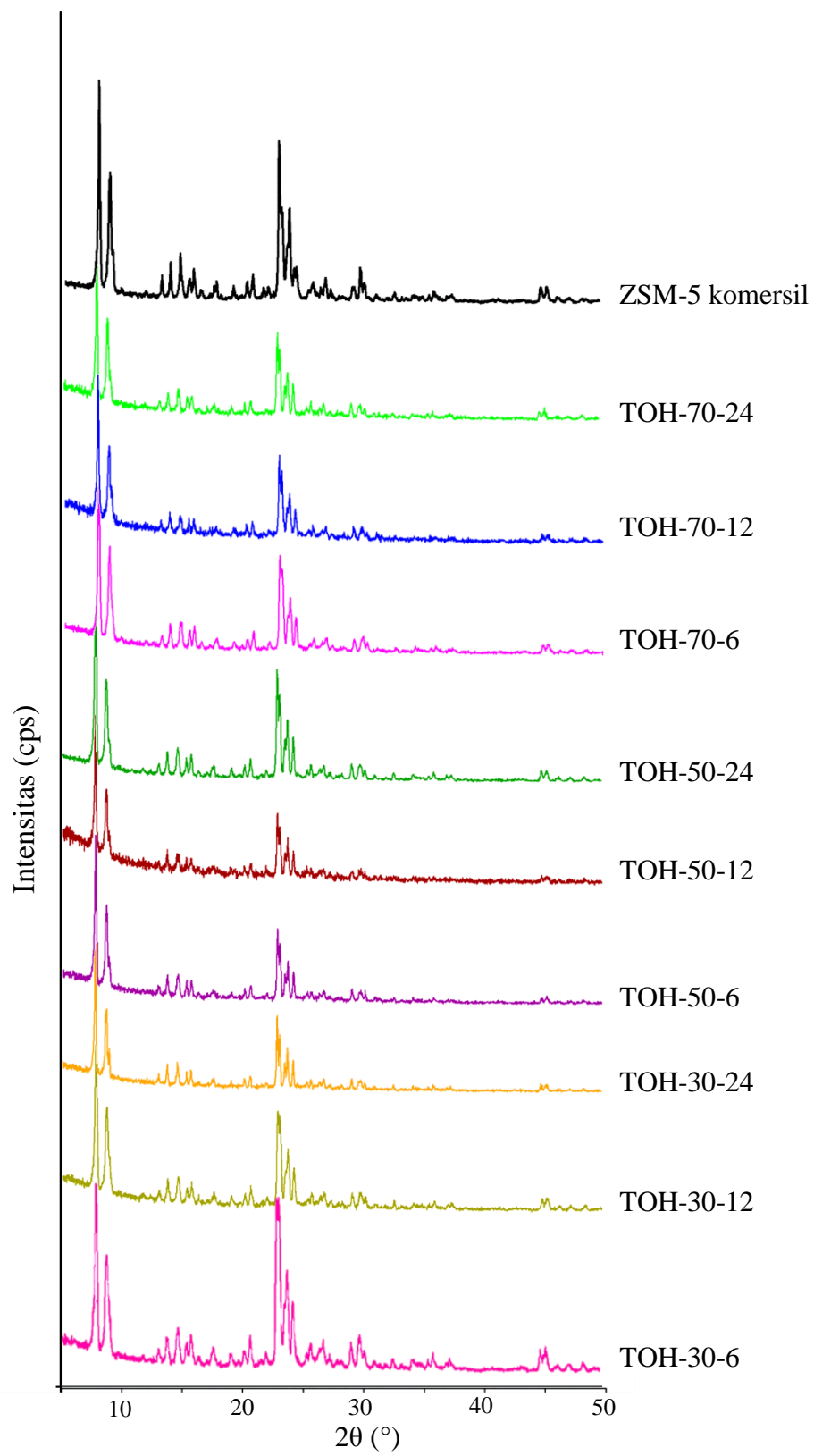
Padatan hasil sintesis dinotasikan dengan TOH_x_y dimana TOH adalah kode sampel dengan senyawa pengarah struktur TPAOH, x adalah suhu *aging* dan y adalah waktu *aging*. Hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi dengan instrumen difraksi sinar-X (XRD), spektroskopi inframerah (FTIR), adsorpsi-desorpsi N₂ dan SEM-EDX.

4.4 Karakterisasi ZSM-5 Hierarki dari *Red Mud* Pulau Bintan dengan Variasi Suhu dan Waktu *Aging*

4.4.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Karakterisasi dengan metode XRD didasarkan pada suatu sampel yang mempunyai bidang kristal. Suatu kristal memiliki bidang yang dibentuk oleh atom-atom dengan susunan teratur. Difraksi sinar-X yang disebabkan oleh suatu bidang kristal tertentu ditandai dengan sudut difraksi yang khas. Setiap padatan memiliki struktur kristal tertentu dengan pola difraksi tertentu juga, sehingga struktur suatu padatan dapat diperkirakan berdasarkan pola difraksinya (Sibilia, 1996). Teknik XRD digunakan untuk identifikasi fase kristal dan kristalinitas dari sampel. Pada penelitian ini dilakukan analisis XRD pada sudut 2 θ antara 5°-50°.

Pola difraksi sinar-X dari semua sampel ditunjukkan pada Gambar 4.8. Puncak karakteristik difraksi dari semua sampel berada pada 2 θ sekitar 7,89°; 8,8°; 23,1°; 23,87° dan 24,32°, dimana puncak ini adalah puncak karakteristik ZSM-5 dengan struktur MFI (Treacy dkk., 2001). Pola difraksi sinar-X pada Gambar 4.8 menunjukkan bahwa semua sampel terdiri dari fasa MFI dan tidak ditemukan fase kristalin yang lain seperti pola difraksi sinar-X dari ZSM-5 komersil. Hal ini mengindikasikan bahwa sampel yang disintesis dengan suhu *aging* yang rendah yaitu pada suhu 30°C (suhu kamar) dan waktu *aging* yang relatif singkat yaitu 6 jam dapat terbentuk struktur ZSM-5.



Gambar 4.8 Pola difraksi sinar-X dari sampel ZSM-5 hierarki dan ZSM-5 komersil

Tabel 4.5 Kristalinitas relatif dan rata-rata ukuran partikel dari sampel ZSM-5 dan standar ZSM-5 komersil

Sampel	Intensitas puncak (°)			Kristalinitas Relatif (%) ^a	Ukuran partikel (nm) ^b
	23,15-23,29	23,76-23,88	24,26-24,31		
ZSM-5 komersil	1009,32	1135,61	366,71	100	86,28
TOH-30-6	1205,25	732,34	406,08	93,31	66,06
TOH-30-12	652,01	372,34	265,57	51,36	84,95
TOH-30-24	481,60	364,17	230,31	42,84	86,27
TOH-50-6	421,90	288,49	197,64	36,15	73,17
TOH-50-12	213,11	142,20	119,49	18,90	66,44
TOH-50-24	720,69	557,97	376,80	65,91	61,30
TOH-70-6	596,18	471,47	235,08	51,87	69,87
TOH-70-12	354,01	235,43	158,20	29,77	70,29
TOH-70-24	460,10	267,47	223,09	37,85	79,73

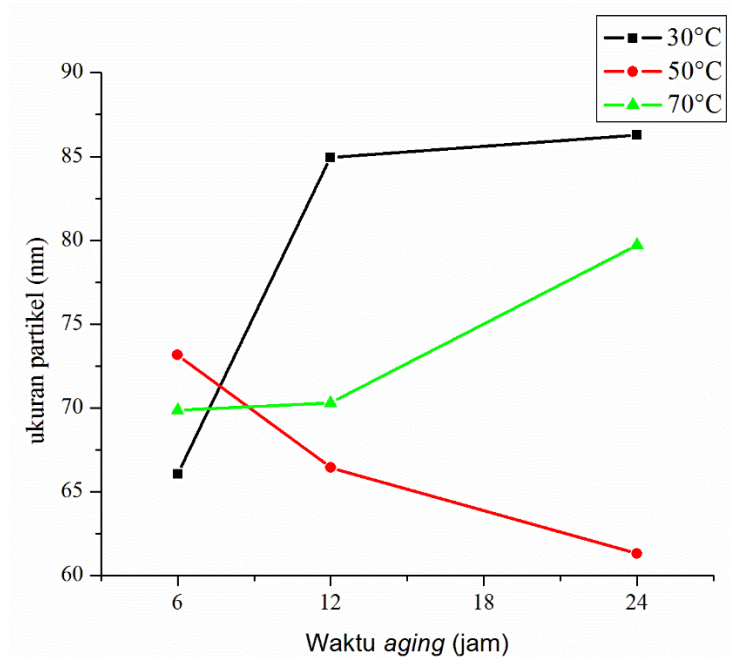
^akristalinitas dihitung dari jumlah intensitas puncak tertinggi sampel dibandingkan dengan jumlah intensitas puncak tertinggi standar

^bperhitungan ukuran partikel menggunakan persamaan Scherrer (Cullity, 1967)

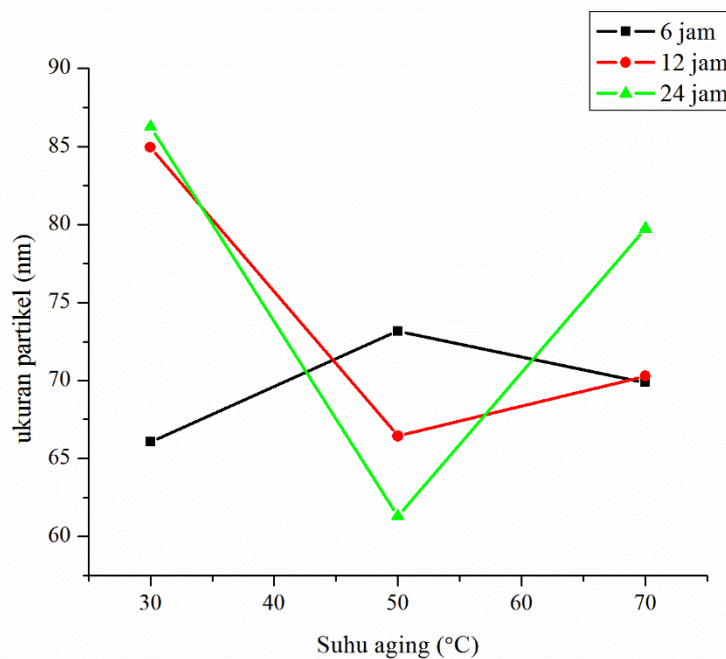
Puncak yang teramati untuk semua sampel dapat dikaitkan dengan ukuran partikel dari ZSM-5. Ukuran partikel dapat dihitung dengan rumus Scherrer (Persamaan 3.1). Pada Tabel 4.5 diketahui bahwa rata-rata ukuran partikel terkecil adalah 61,30 nm dari sampel TOH-50-24, sedangkan rata-rata ukuran partikel terbesar adalah 86,27 nm dari sampel TOH-30-24. Ukuran partikel dari sampel TOH-30-24 hampir menyamai ukuran partikel dari standar ZSM-5 komersil yaitu 86,28 nm. Hubungan antara waktu dan suhu *aging* terhadap rata-rata ukuran partikel sampel ditunjukkan masing-masing pada Gambar 4.9 dan Gambar 4.10.

Pada gambar 4.9 diketahui bahwa ukuran partikel dari sampel yang disintesis pada suhu 30°C dan 70°C cenderung mengalami kenaikan seiring dengan waktu *aging* seperti yang dilaporkan oleh Hamid (2015a). Pada Gambar 4.10 diketahui bahwa sampel yang disintesis pada suhu 50°C memiliki ukuran partikel

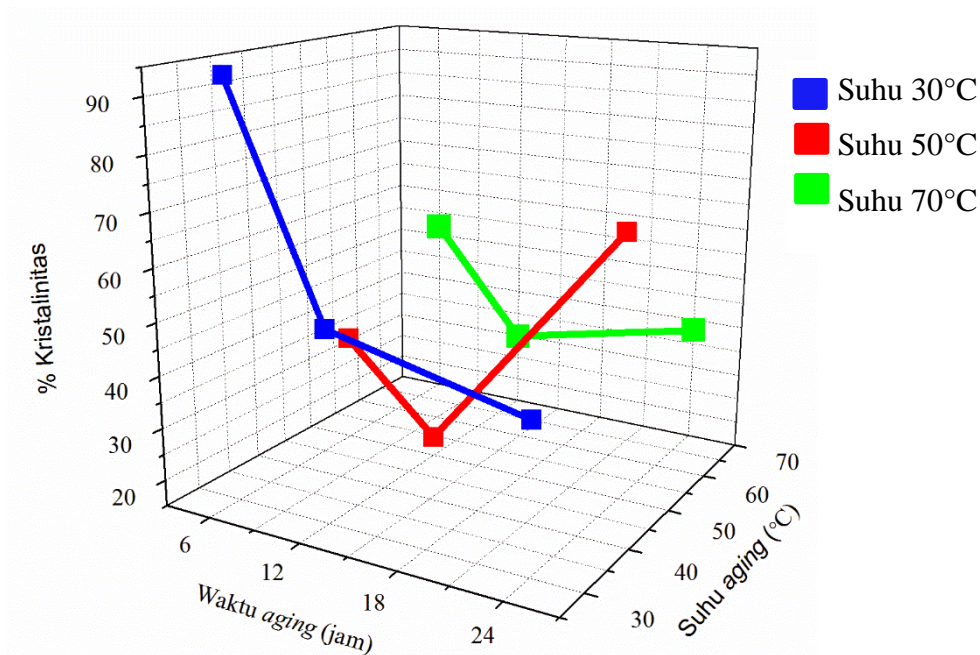
yang menurun seiring dengan kenaikan waktu *aging*. Secara teori, *aging* dapat mempengaruhi ukuran partikel serta populasi kristal (Johnson dan Arsyad, 2014). Pada penelitian ini diketahui bahwa suhu dan waktu *aging* dapat mempengaruhi ukuran partikel dari sampel, dimana proses pelarutan alumina dan silika sudah dapat dilakukan pada suhu 30°C.



Gambar 4.9 Hubungan waktu *aging* terhadap ukuran partikel



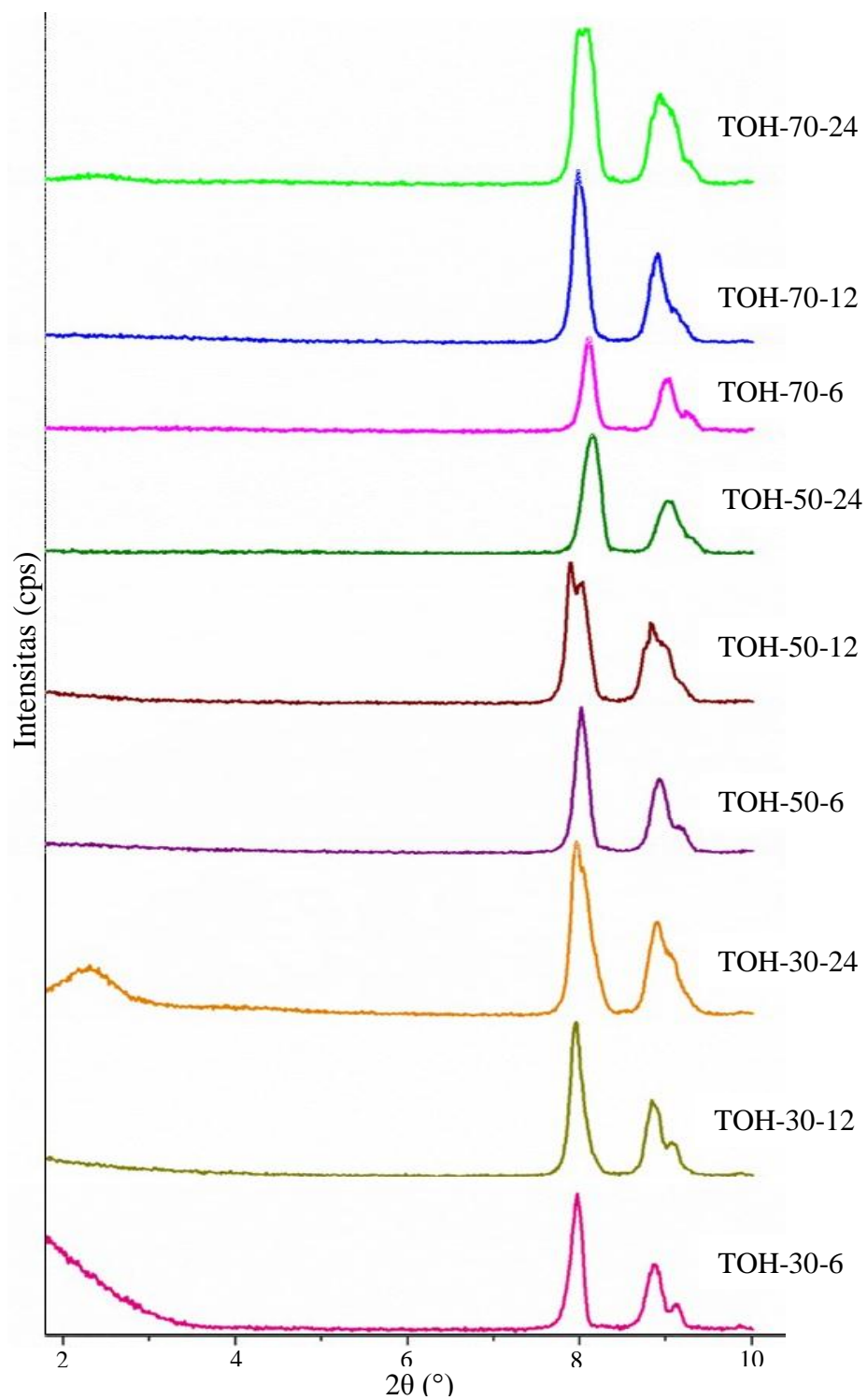
Gambar 4.10 Hubungan suhu *aging* terhadap ukuran partikel.



Gambar 4.11 Hubungan waktu dan suhu *aging* terhadap kristalinitas sampel

Pada Tabel 4.5 menunjukkan kristalinitas relatif dan ukuran partikel dari semua sampel ZSM-5. Kristalinitas relatif dihitung dari jumlah intensitas masing-masing sampel dibagi dengan jumlah intensitas dari standar (Soltanali dkk., 2014). Perhitungan kristalinitas relatif didasarkan pada tiga puncak karakteristik dari ZSM-5 pada 2θ dalam rentang 23° - 25° . Pada penelitian ini, ZSM-5 komersil digunakan sebagai standar. Data pada tabel tersebut menunjukkan bahwa kristalinitas sampel memiliki pola yang cenderung acak (Gambar 4.11). Hamid (2015a) melaporkan bahwa ZSM-5 hierarki memiliki kristalinitas yang cenderung meningkat seiring dengan kenaikan suhu dan waktu *aging*. Hal ini terjadi karena adanya proses pelarutan kaolin pada kondisi basa selama proses *aging* disertai proses nukleasi. Pada penelitian ini digunakan *feed* hasil alkali fusi sebagai sumber alumina dan silika, sehingga proses *aging* dilakukan untuk melakukan pelarutan alumina dan silika pula. Ye dkk. (2017) melaporkan bahwa proses pelarutan alumina dan silika dari hasil proses alkali fusi dapat berlangsung secara optimal pada suhu 30°C . Ketika proses pelarutan alumina dan silika dilakukan pada suhu yang lebih tinggi, alumina cenderung bereaksi dengan ion Na^{+} membentuk partikel amorf pada suasana basa. Hal ini diperkirakan sebagai penyebab dari kristalinitas

sampel yang cenderung turun ketika dilakukan *aging* pada suhu yang lebih tinggi (50°C dan 70°C).



Gambar 4.12 Pola difraksi sinar-X sudut pendek dari sampel ZSM-5 Hierarki

Kristalinitas sampel dengan *aging* pada suhu 30°C menurun seiring dengan peningkatan waktu *aging*. Kristalinaitas relatif dari TOH-30-6, TOH-30-12 dan TOH-30-24 menurun yakni 93,31%; 51,36% dan 42,84%. Penurunan kristalinitas ini diperkirakan karena pembentukan aluminosilikat amorf pada kondisi basa (Ye dkk., 2017) yang meningkat seiring dengan kenaikan waktu *aging*. Kristalinitas dari seluruh sampel lebih rendah dibandingkan dengan kristalinitas standar yang digunakan yaitu ZSM-5 komersil. Penurunan kristalinitas ini selain disebabkan oleh pembentukan aluminosilikat amorf, juga dapat disebabkan oleh adanya kompetisi dari *template* yang digunakan. Yu dkk. (2016) melaporkan bahwa interaksi antara ion TPA^+ dengan aluminosilikat terjadi pada waktu dan suhu yang berbeda dengan waktu dan suhu yang dibutuhkan CTABr untuk berinteraksi dengan aluminosilikat. Hal ini dapat menghasilkan sampel memiliki partikel lain yakni aluminosilikat amorf yang dapat menurunkan kristalinitas sampel.

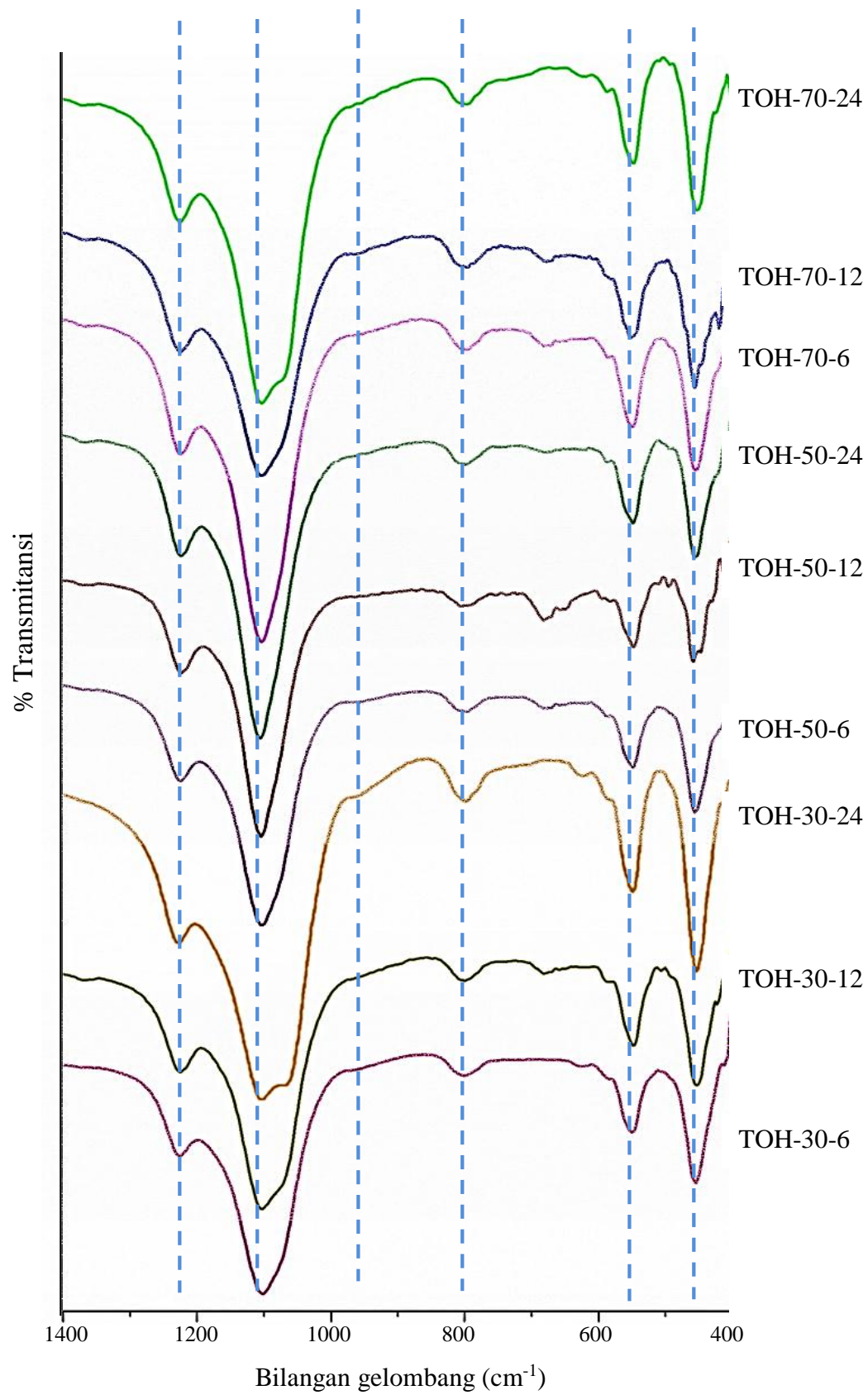
ZSM-5 hierarki yang disintesis dari *red mud* Pulau Bintan juga dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X sudut pendek yakni pada 2θ 1,8-10°. Goncalves dkk. (2008) melaporkan bahwa ZSM-5 hierarki yang memiliki pori teratur akan menunjukkan puncak pada 2θ sekitar 2°. Pola Difraksi sinar-X sudut pendek sampel ZSM-5 hierarki dari *red mud* Pulau Bintan ditunjukkan pada Gambar 4.12. Pada Gambar 4.12 diketahui bahwa hanya pola difraksi dari sampel TOH-30-24 yang memiliki *hump* pada 2θ 2,28°. Hal ini menunjukkan bahwa sampel TOH-30-24 memiliki pori yang teratur seperti pori pada MCM-48 (Goncalves dkk., 2008). Sampel TOH-70-24 menunjukkan ada *hump* kecil yang diperkirakan memiliki pori yang teratur namun dalam jumlah kecil. Pola difraksi dari sampel lain tidak menunjukkan adanya *hump*.

4.4.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Karakterisasi FTIR digunakan untuk identifikasi gugus fungsi dari suatu sampel. Sampel yang digunakan biasanya berupa material dalam keadaan padat, cair, atau gas (Sibilia, 1996). Pada penelitian ini, karakterisasi dengan teknik FTIR digunakan untuk mengetahui puncak karakteristik dari ZSM-5. Spektra ZSM-5 hierarki mirip dengan spektra ZSM-5 konvensional. Gambar 4.13 adalah spektra FTIR dari ZSM-5 hierarki hasil sintesis.

Pada Gambar 4.13 diketahui bahwa spektra dari semua sampel memiliki puncak pada sekitar bilangan gelombang 450, 550, 794, 1100 dan 1222 cm^{-1} . Puncak pada bilangan gelombang $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi tekuk dari gugus T-O (T adalah Si atau Al) untuk struktur tetrahedron internal yang sensitif sedangkan puncak pada bilangan gelombang 794 cm^{-1} menunjukkan vibrasi yang dikaitkan dengan struktur tetrahedron internal sensitif atau struktur tetrahedral eksternal sensitif (vibrasi ulur simetris eksternal) yang khas untuk bahan yang mengandung silika (Tao dkk., 2003). Puncak lain berada pada bilangan gelombang 1100 cm^{-1} akibat vibrasi ulur TO_4 dan 1222 cm^{-1} akibat vibrasi ulur eksternal asimetris dari TO_4 (Rustam dkk., 2017). Puncak khas dari ZSM-5 berada pada bilangan gelombang 550 cm^{-1} akibat vibrasi dari cincin rangkap pentasil khas MFI (D5R) (Zhu dkk., 2013). Daftar puncak dari spektra sampel ZSM-5 hierarki ditampilkan pada Tabel 4.6.

Puncak pada 1222 cm^{-1} dan 550 cm^{-1} yang terdapat pada semua sampel menunjukkan karakteristik spektra FTIR dari zeolit tipe MFI (ZSM-5). Hal ini seperti yang dilaporkan oleh Feng dkk. (2009) bahwa kedua puncak tersebut merupakan puncak yang sensitif terhadap perubahan struktur dari vibrasi eksternal tetrahedral yaitu terjadi perubahan posisi atom dalam panjang ikatan maupun sudut dari ikatan dengan unit tetangga pada jembatan oksigen Si-O-Si (Mozgawa dkk., 2004). Berdasarkan hasil ini dapat disimpulkan bahwa semua sampel mempunyai karakteristik puncak untuk pentasil sebagai unit pembangun struktur ZSM-5, yang mana mendukung hasil karakterisasi dengan XRD.



Gambar 4.13 Spektra inframerah dari sampel ZSM-5 hierarki

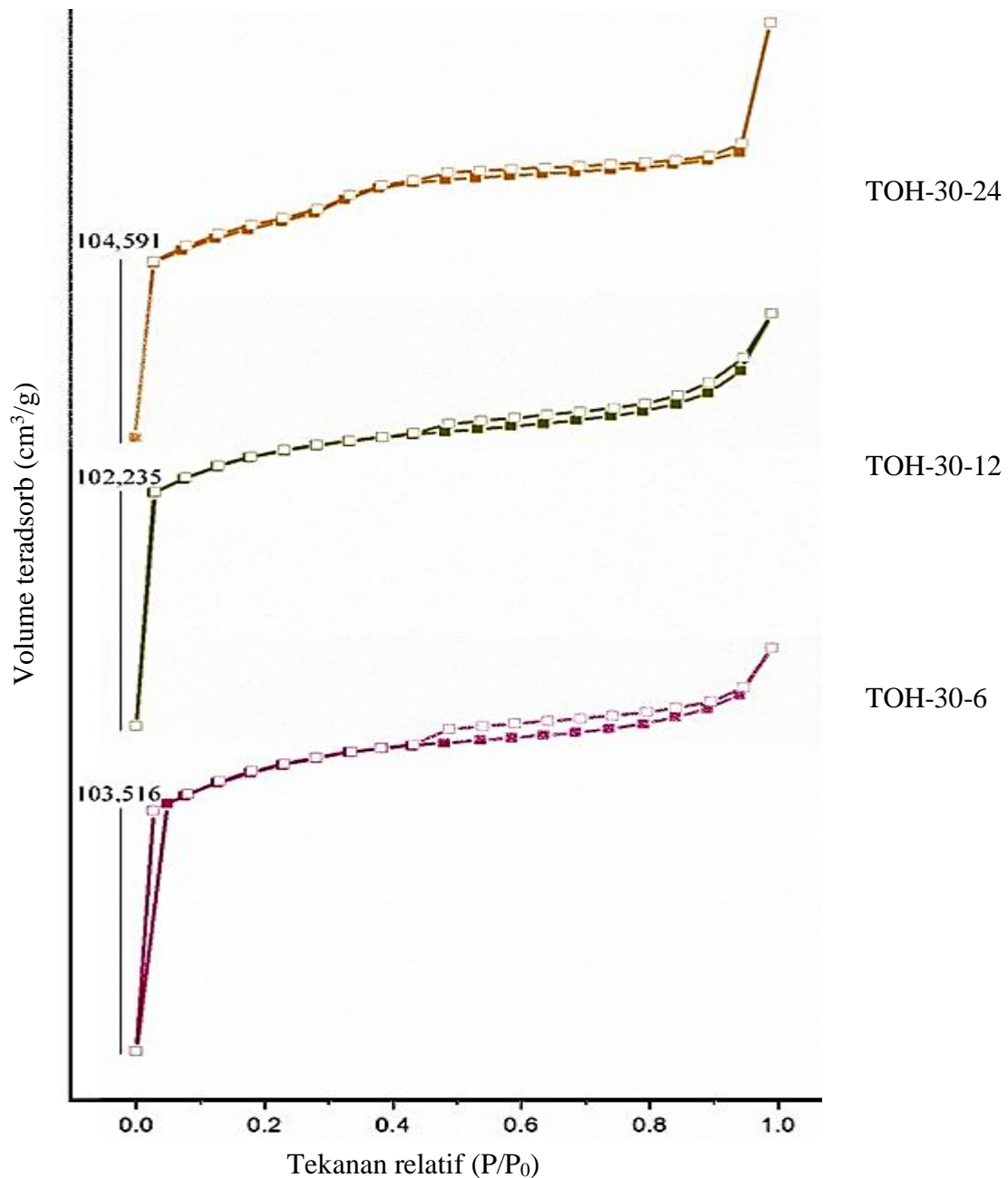
Tabel 4.6 Bilangan gelombang spektra FTIR dari sampel ZSM-5 hierarki

Sampel	Ulur TO ₄			Tekuk Si-OH	Tekuk T-O	
	Asimetri eksternal	Asimetri internal	Simetri eksternal		Struktur pentasil	O-Si-O
TOH-30-6	1224	1101	798	-	548	453
TOH-30-12	1222	1101	798	-	546	453
TOH-30-24	1229	1103	798	955	548	453
TOH-50-6	1225	1103	797	-	549	453
TOH-50-12	1223	1103	797	962	546	457
TOH-50-24	1223	1105	797	951	548	455
TOH-70-6	1225	1103	797	-	548	455
TOH-70-12	1225	1101	797	964	552	455
TOH-70-24	1225	1103	797	-	548	453

Puncak landai pada bilangan gelombang $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya vibrasi dari gugus silanol terminal pada dinding permukaan pori meso yang menjadi puncak khas dari zeolit hierarki (Goncalves dkk., 2008). Pada Tabel 4.6 diketahui bahwa tidak semua sampel memiliki puncak pada bilangan gelombang $\sim 960\text{ cm}^{-1}$. Sampel yang memiliki puncak landai dan cukup terlihat pada Gambar 4.13 adalah TOH-30-24. Sampel lain yang terdeteksi memiliki puncak namun sangat landai sehingga tidak terlihat pada Gambar 4.13 adalah TOH-50-12, TOH-50-24 dan TOH-70-12. Tidak munculnya puncak pada bilangan gelombang $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ dapat disebabkan oleh sampel masih memiliki kandungan CTABr yang menutupi pori secara fisik (Qoniah, 2014). Hal ini menunjukkan bahwa proses kalsinasi belum sempurna untuk menghilangkan *template* organik dalam kerangka. Puncak landai pada bilangan gelombang $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ dari sampel TOH-30-24 menguatkan data dari karakterisasi difraksi sinar-X sudut pendek yang menunjukkan bahwa terdapat pori meso teratur dalam sampel ini. Keberadaan mesopori dan mikropori pada sampel tersebut dianalisis lebih lanjut pada bagian karakterisasi dengan teknik adsorpsi-desorpsi nitrogen.

4.4.3 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Adsorpsi-Desorpsi nitrogen digunakan untuk menentukan luas permukaan dan distribusi ukuran pori dari suatu sampel. Luas permukaan spesifik diamati dengan metode BET (S_{BET}), sedangkan distribusi ukuran pori ditentukan dengan metode BJH (Storck dkk., 1998). Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari sampel ZSM-5 ditunjukkan pada Gambar 4.14. Pada Gambar 4.14 diketahui isoterm dari sampel yang disintesis dengan suhu *aging* 30°C selama 6, 12 dan 24 jam.



Gambar 4.14 Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi N₂ dari sampel ZSM-5 hierarki

Grafik isotherm dari sampel TOH-30-6 dan TOH-30-12 menunjukkan adsorpsi N₂ cukup banyak terjadi pada $P/P_0 < 0,05$, dilanjutkan dengan adsorpsi yang sedikit pada $P/P_0 = 0,35-0,9$, dan adsorpsi yang banyak sampai $P/P_0 = 0,99$ dengan kenaikan grafik isotherm yang tinggi. Pada kedua sampel ini juga terbentuk loop histerisis menunjukkan adanya gabungan mikropori dan interkristal mesopori dalam struktur padatan. Hal ini menunjukkan bahwa kedua sampel memiliki kombinasi tipe isotherm yaitu tipe I dan IV. Hasil ini seperti yang dilaporkan oleh Qoniah (2014) dan Petrushkov dkk. (2011).

Grafik isotherm sampel TOH-30-24 menunjukkan pola dimana terjadi adsorpsi molekul nitrogen dalam jumlah yang rendah pada tekanan relatif P/P_0 nol hingga tekanan relatif P/P_0 sekitar 0,3. Pada tekanan relatif P/P_0 sekitar 0,3-0,45 terdapat penambahan volume molekul nitrogen yang teradsorpsi cukup banyak ($P/P_0 > 0,3$) yang menunjukkan terjadinya pengisian mesopori. Adanya pori pada permukaan padatan akan memberikan efek pembatasan jumlah lapisan pada adsorbat dan terjadi fenomena kondensasi kapiler. Kondensasi kapiler ini menyebabkan terjadinya histerisis (Adamson, 1990). Selanjutnya *Loop* histerisis teramati saat desorpsi pada tekanan relatif P/P_0 0,45-1. Hal ini menunjukkan adanya gabungan mikropori dan interkristal mesopori yang tinggi atau gabungan isotherm tipe I dan IV dengan pori teratur sebagaimana yang dilaporkan oleh Petushkov dkk. (2011) dan Zhu dkk. (2015).

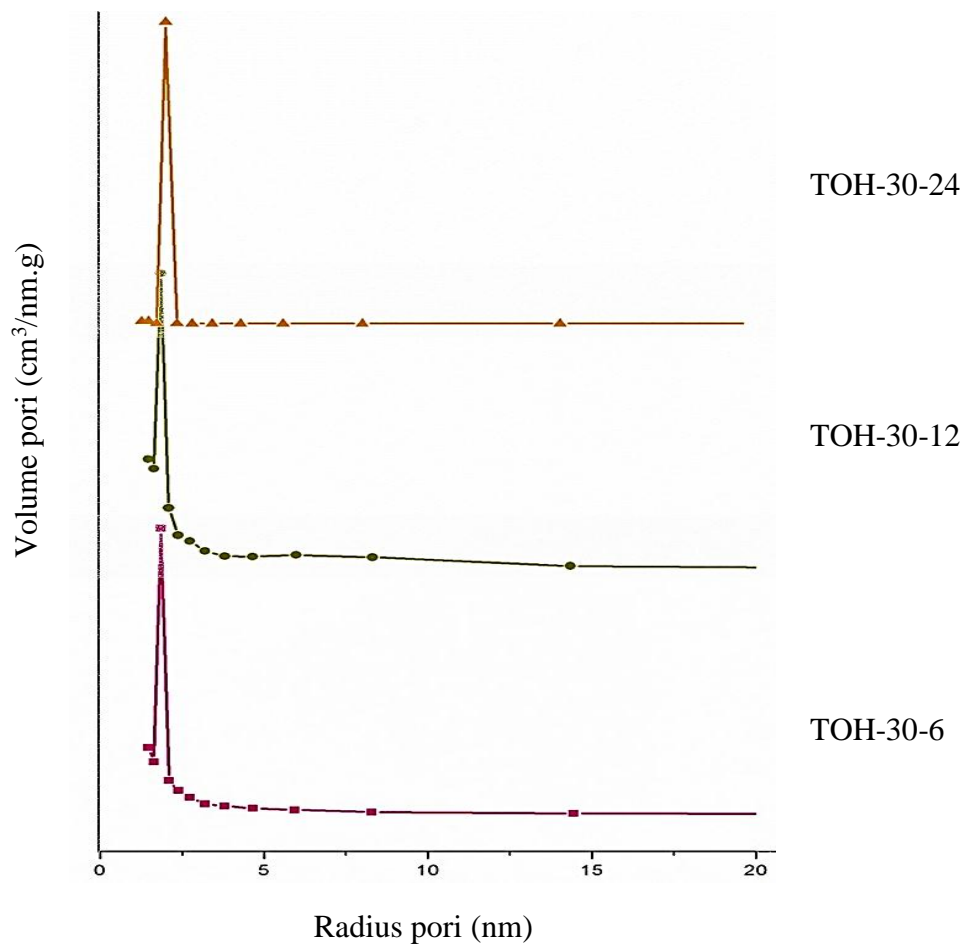
Sifat struktur berupa luas permukaan total spesifik (S_{BET}), luas mesopori (S_{meso}), luas mikropori (S_{mikro}), volume mesopori (V_{meso}) dan diameter pori (D_{meso}) dari sampel yang disintesis pada suhu *aging* 30°C selama 6, 12 dan 24 jam dan volume mikropori (V_{mikro}) ditunjukkan pada Tabel 4.7. Data luas permukaan total spesifik (S_{BET}) diperoleh dari perhitungan dengan metode BET. Luas mesopori (S_{meso}), volume mesopori (V_{meso}) dan diameter pori (D_{meso}) diperoleh dari perhitungan dengan metode BJH.

Tabel 4.7 Sifat struktur dari sampel ZSM-5 hierarki dari *red mud*

Nama sampel	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m^2/g)	$S_{\text{meso}}^{\text{d}}$ (m^2/g)	S_{mikro} (m^2/g)	$V_{\text{meso}}^{\text{b}}$ (cm^3g^{-1})	D_{meso} (nm) ^d
TOH-30-6	375,7	44,82	330,89	0,23	3,71
TOH-30-12	376,89	42,71	334,18	0,24	3,7; 11,97
TOH-30-24	421,22	42,15	379,07	0,26	3,71

^aperhitungan S_{BET} berdasarkan luas permukaan BET

^bperhitungan S_{meso} , V_{meso} dan diameter pori berdasarkan metode BJH



Gambar 4.15 Distribusi ukuran pori sampel ZSM-5 hierarki dengan metode BJH

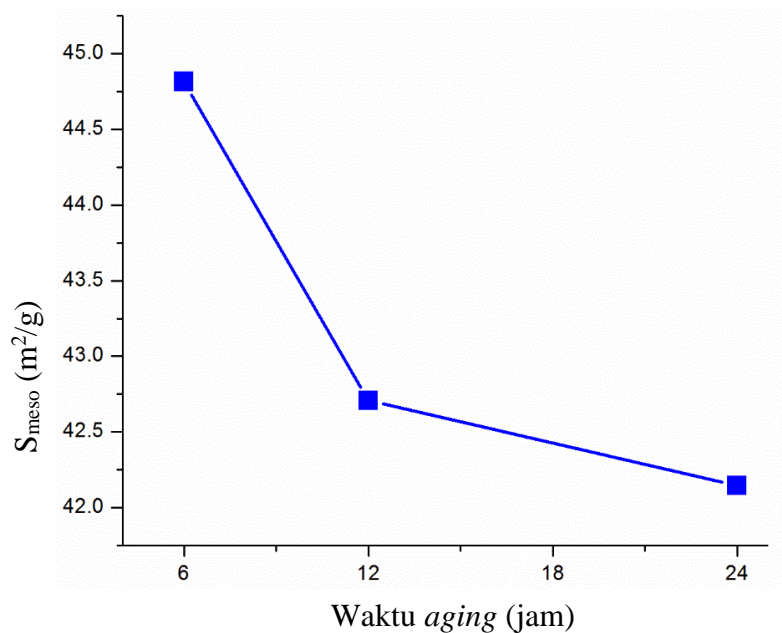
Distribusi ukuran pori meso ditentukan berdasarkan metode BJH. Metode ini digunakan untuk analisis struktur pori karena sampel memiliki dengan ukuran meso karena tipe isotermnya gabungan dari I dan IV. Pada Tabel 4.7 diketahui

diameter mesopori dari distribusi ukuran pori sampel BJH dengan menggandakan nilai dari radius pori. Grafik distribusi ukuran pori berdasarkan metode BJH ditunjukkan pada Gambar 4.15. Metode BJH digunakan untuk menghitung ukuran pori meso atau pada isoterm tipe IV.

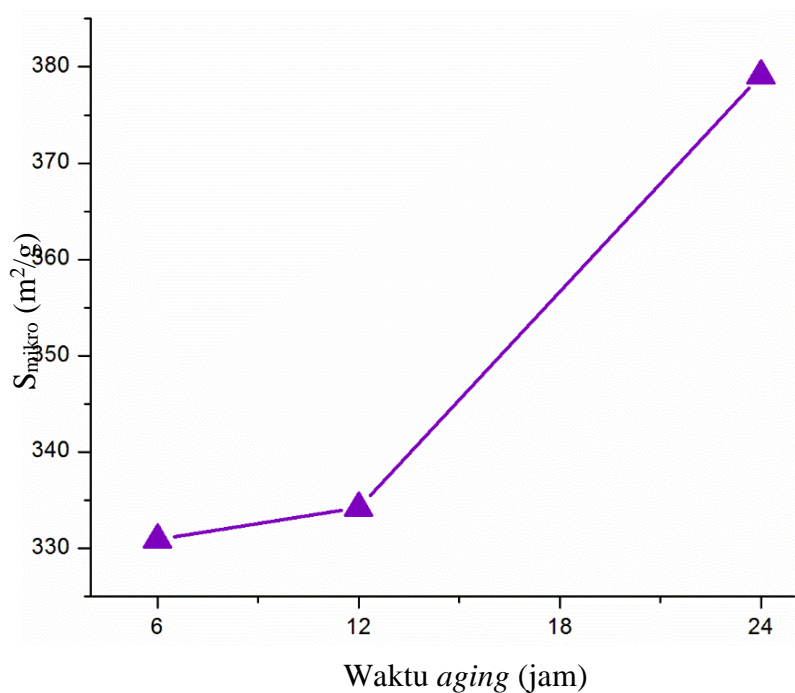
Pada Gambar 4.15, diketahui bahwa sampel yang disintesis dengan suhu *aging* 30°C selama 6, 12 dan 24 jam menunjukkan kesamaan tipe grafik distribusi ukuran pori berdasarkan metode BJH. Puncak tunggal ditemukan pada sampel TOH-30-6, TOH-30-12 dan TOH-30-24 yang menunjukkan keberadaan ukuran pori yaitu masing-masing sebesar 3,71 nm; 3,7 nm dan 3,71 nm. Sampel TOH-30-12 memiliki satu puncak landai pada distribusi ukuran porinya dengan ukuran 11,97 nm. Hal ini menunjukkan bahwa sampel TOH-30-6 dan TOH-30-24 memiliki pori yang cenderung teratur dengan ukuran ~3,7 nm, sedangkan sampel TOH-30-12 memiliki pori meso kecil pada 3,7 nm dan pori meso besar pada 11,97 nm. Menurut Beck dkk. (1992), material dengan ukuran diameter mesopori memiliki ukuran 2-50 nm dan merupakan ciri dari material aluminosilikat. Pada penelitian ini, diameter ukuran pori sampel hasil sintesis dengan suhu *aging* 30°C selama 6, 12 dan 24 jam lebih besar dibandingkan dengan ZSM-5 mesopori yang disintesis oleh Goncalves dkk., (2008) yaitu sekitar 2,5 nm serta Hamid (2015a) yaitu 3,06 nm dan 3,84 nm. Dengan kata lain, ZSM-5 hierarki yang disintesis dari *red mud* Pulau Bintan yaitu sampel TOH-30-6 dan TOH-30-24 memiliki distribusi pori yang lebih teratur.

Hubungan antara waktu *aging* terhadap S_{meso} , S_{mikro} dan V_{meso} ditunjukkan masing-masing pada Gambar 4.16, 4.17 dan 4.18. Pada Gambar 4.16 diketahui bahwa semakin lama proses *aging* dilakukan pada suhu 30°C, maka S_{meso} sampel menurun. Hal ini menunjukkan bahwa luas permukaan mesopori dapat dipengaruhi oleh waktu *aging*. Gambar 4.17 menunjukkan hubungan waktu *aging* terhadap S_{mikro} . Hasil yang diperoleh menunjukkan S_{mikro} sampel meningkat seiring dengan kenaikan waktu *aging*. Hasil ini mendukung data S_{meso} dimana seiring dengan waktu *aging* yang naik, S_{meso} mengalami penurunan dan S_{mikro} justru meningkat. Data ini menunjukkan bahwa proses *aging* yang dilakukan dalam waktu lama menghasilkan ZSM-5 dengan pori mikro yang lebih besar karena gel aluminosilikat amorf yang terbentuk lebih tidak stabil pada waktu yang lebih lama. Ketika TPAOH ditambahkan, maka gel aluminosilikat amorf berinteraksi dengan TPAOH lebih

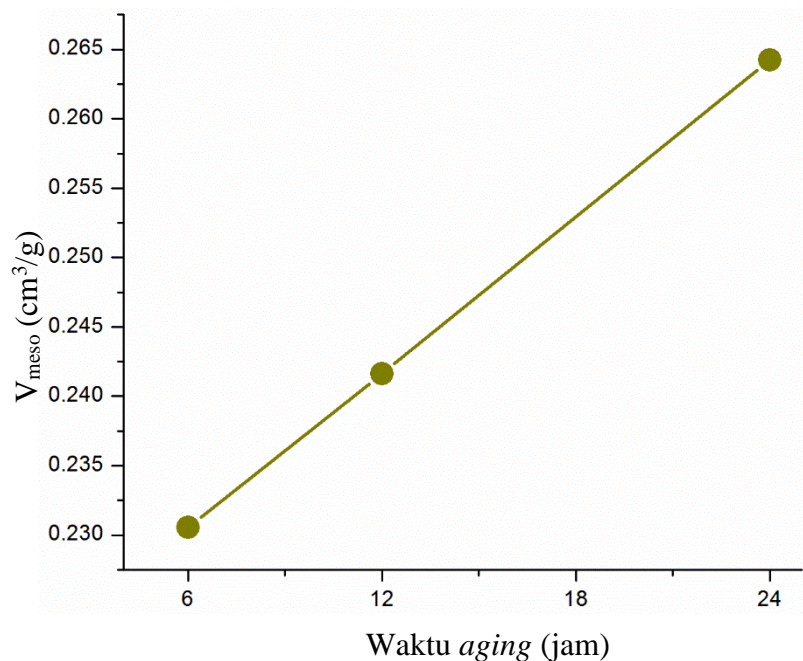
cepat dibanding dengan gel yang lebih stabil. Interaksi antara gel aluminosilikat dan CTABr membutuhkan waktu yang lebih singkat dibanding TPAOH, sehingga ketika dilakukan kristalisasi selama 48 jam akan terbentuk partikel ZSM-5 dengan pori mikro lebih banyak (Yu dkk., 2016).



Gambar 4.16 Hubungan waktu *aging* terhadap S_{meso} sampel



Gambar 4.17 Hubungan waktu *aging* terhadap S_{mikro} sampel



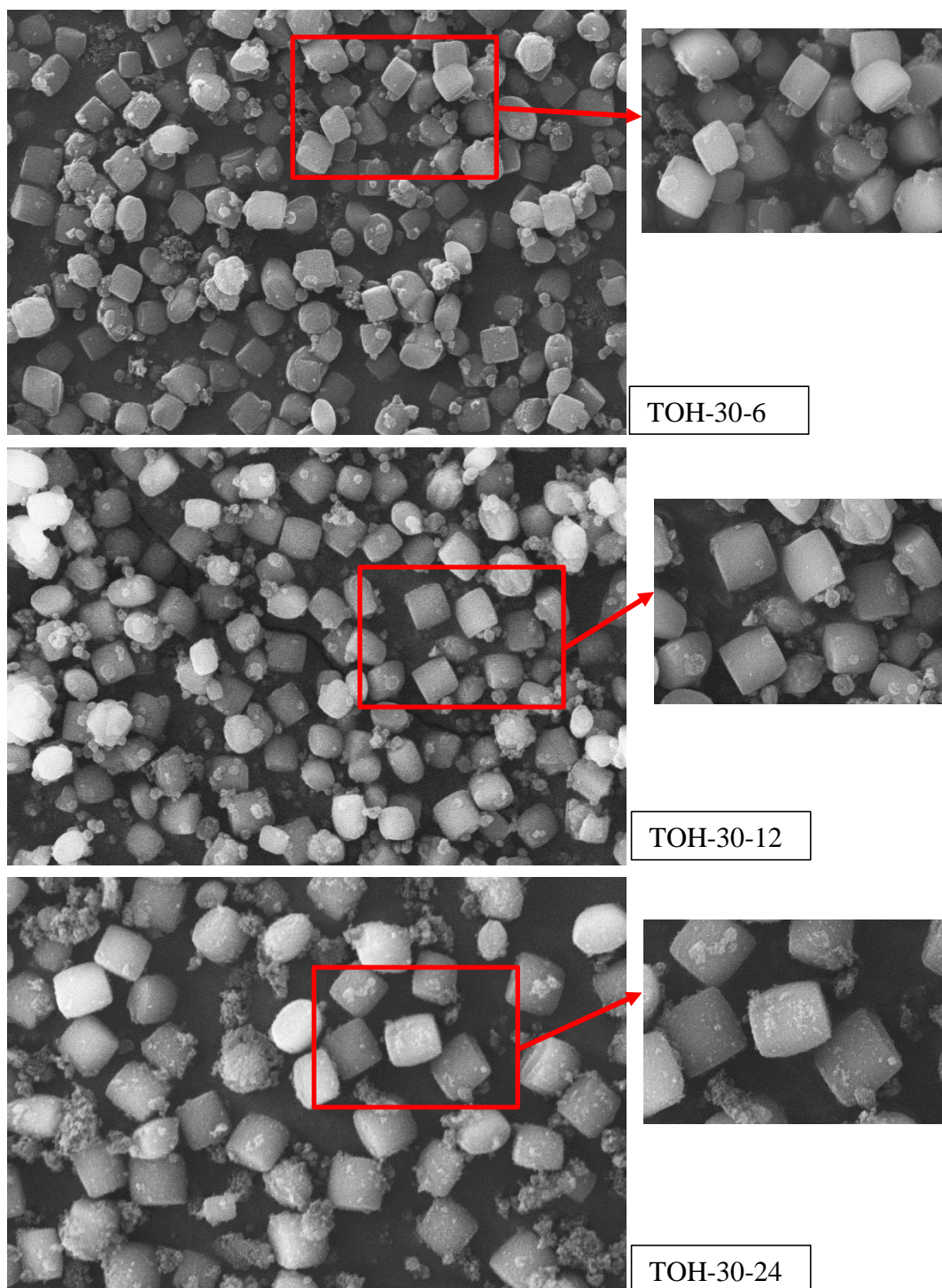
Gambar 4.18 Hubungan waktu *aging* terhadap V_{meso} sampel

Pada Gambar 4.18 diketahui bahwa waktu *aging* mempengaruhi volume pori meso pada padatan hasil sintesis. Volume pori meso naik seiring dengan kenaikan waktu *aging*. Hasil ini berbanding terbalik dengan data S_{meso} yang cenderung menurun. Hal ini menunjukkan bahwa walaupun sampel TOH-30-24 memiliki S_{meso} kecil, namun volume porinya lebih besar dibandingkan dengan sampel lainnya. Besarnya volume pori meso ini dapat disebabkan oleh adanya pori intramolekuler yang teratur pada sampel TOH-30-24 seperti yang telah ditunjukkan oleh grafik isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 dan pola difraksi sinar-X sudut pendek.

4.4.4 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)

Karakterisasi SEM digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan dari sampel padatan. Morfologi dan ukuran partikel dari sampel diamati dengan Scanning Electron Microscopy (SEM), sedangkan untuk mengetahui kandungan unsur-unsur yang terdapat pada sampel digunakan Energy Dispersive X-ray (EDX) (West, 2014). Sampel ZSM-5 yang dikarakterisasi menggunakan SEM adalah sampel TOH-30-6, TOH-30-12, TOH-30-24, TOH-50-12 dan TOH-70-12.

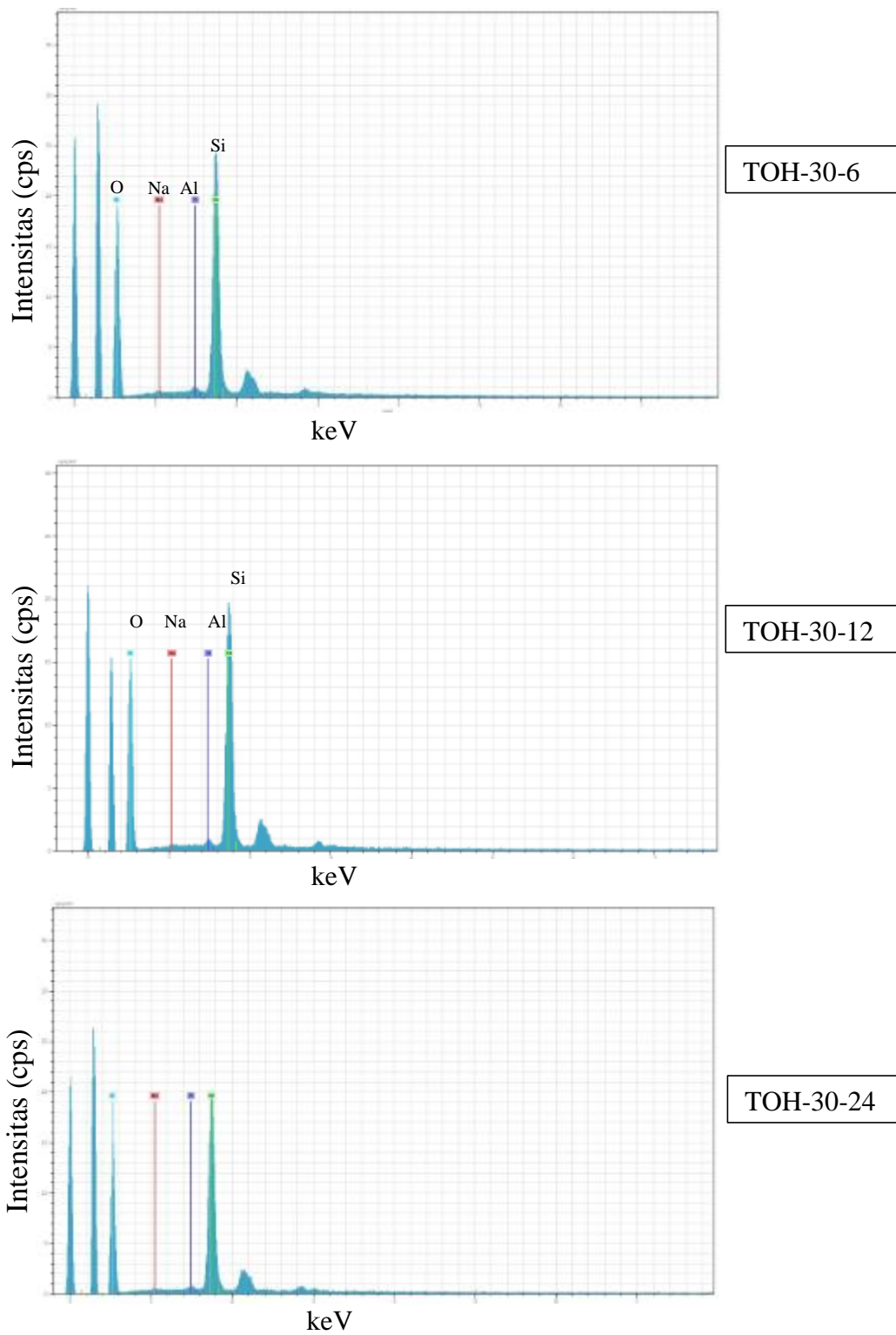
Mikrograf untuk sampel TOH-30-6, TOH-30-12 dan TOH-30-24 ditunjukkan pada Gambar 4.19.



Gambar 4.19 Mikrograf dari sampel ZSM-5 hierarki dengan suhu *aging* 30°C selama 6, 12 dan 24 jam

Sampel TOH-30-6, TOH-30-12 dan TOH-30-24 diuji dengan SEM-EDX untuk mengetahui pengaruh waktu *aging* terhadap morfologi padatan, yang mana masing-masing sampel memiliki perbedaan kristalinitas berdasarkan hasil XRD yaitu 93,31; 51,36 dan 42,84%. Secara umum, morfologi dari sampel ZSM-5 hampir sama, dimana morfologi kristalnya berbentuk kubus dan ada partikel yang tidak beraturan. Morfologi dari ketiga sampel tidak jauh berbeda meskipun masing-masing sampel memiliki perbedaan waktu *aging* pada saat sintesis, tetapi jumlah partikel yang tidak beraturan semakin meningkat. Hal ini sesuai dengan data pada Tabel 4.5 dimana kristalinitas dari sampel menurun seiring dengan peningkatan waktu *aging*. Penurunan kristalinitas ini diperkirakan akibat dari peningkatan jumlah partikel tidak beraturan yang ada dalam sampel. Partikel tidak beraturan ini adalah partikel aluminosilikat amorf yang muncul akibat reaksi antara alumina dan silika pada situasi basa dan membentuk fase stabil (Ye dkk., 2017). Ukuran partikel pada Gambar 4.19 terlihat meningkat seiring dengan peningkatan waktu *aging*. Ukuran butiran terlihat mengalami peningkatan, dimana hasil ini sesuai dengan data pada Tabel 4.5 dimana ukuran partikel dari sampel TOH-30-6, TOH-30-12 dan TOH-30-24 masing-masing adalah 66,06; 84,95 dan 86,27 nm.

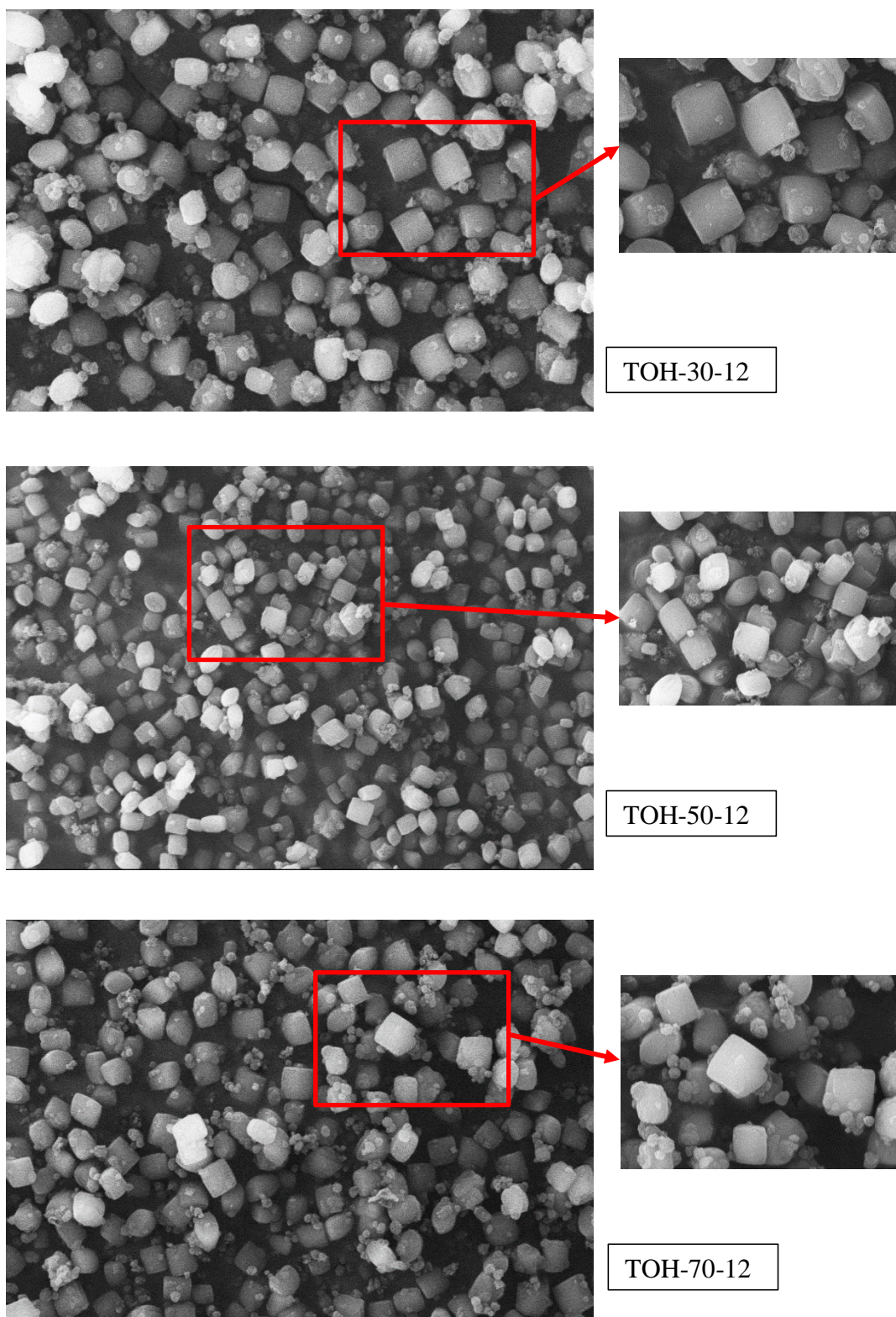
Instrumen SEM yang dilengkapi dengan EDX dapat digunakan untuk mengetahui komposisi unsur-unsur yang terkandung dalam bahan yang diamati menggunakan SEM. EDX mengukur pancaran sinar X selama penembakan elektron pada SEM untuk menentukan komposisi kimia dalam skala mikro dan nano dimana setiap unsur akan mempunyai puncak yang spesifik (West, 2014). Hasil spektrum EDX sampel TOH-30-6, TOH-30-12 dan TOH-30-24 ditunjukkan pada Gambar 4.20. Hasil Karakterisasi SEM-EDX dari masing-masing sampel menunjukkan seperti yang diharapkan yaitu komposisi tertinggi terdiri dari Si, O, Al dan Na.



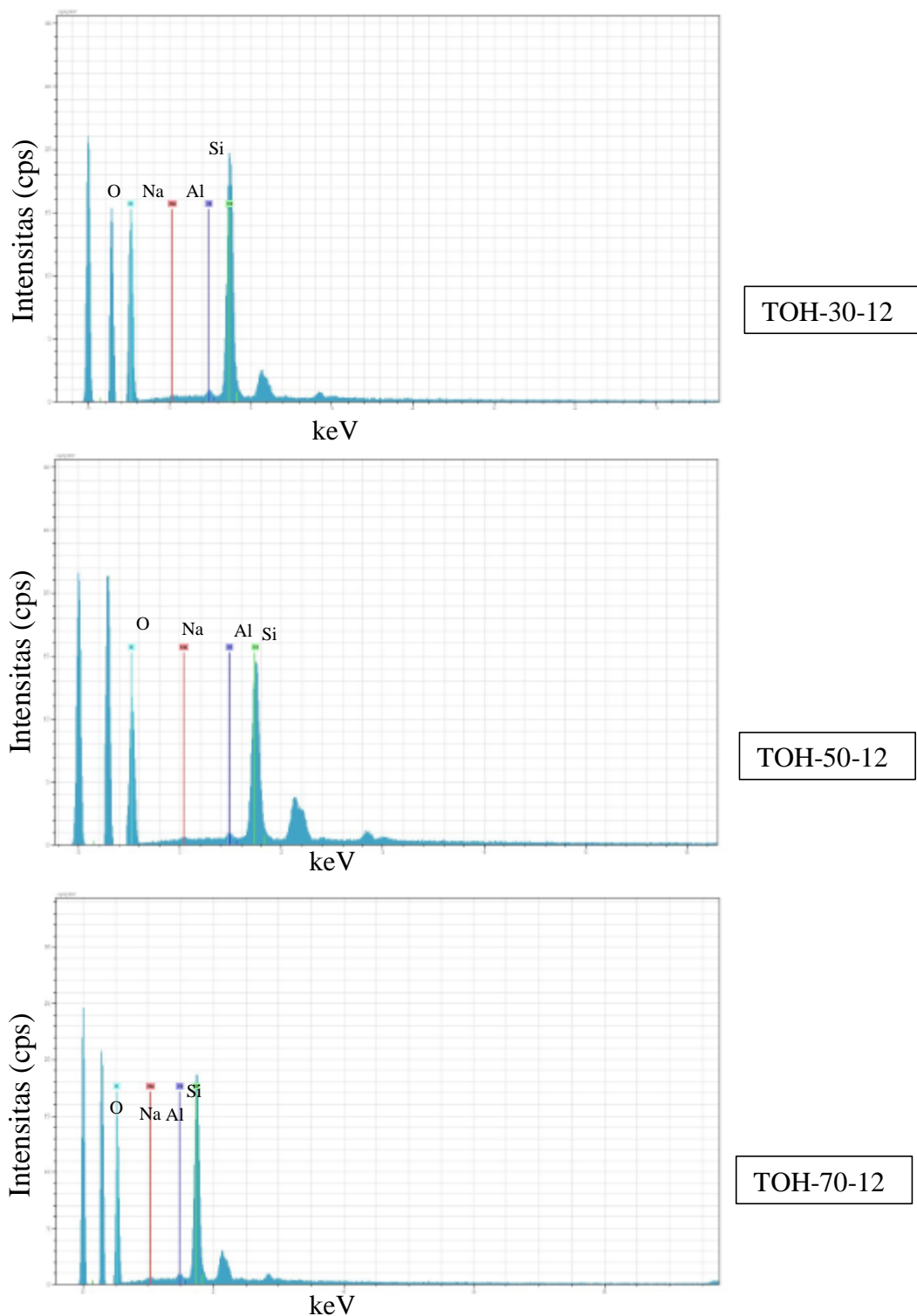
Gambar 4.20 Spektra EDX dari sampel ZSM-5 hierarki dengan suhu *aging* 30°C selama 6, 12 dan 24 jam

Sampel TOH-30-12, TOH-50-12 dan TOH-70-12 diuji dengan SEM-EDX untuk mengetahui pengaruh waktu *aging* terhadap morfologi padatan, yang mana masing-masing sampel memiliki perbedaan kristalinitas berdasarkan hasil XRD yaitu 51,36; 18,90 dan 29,77%. Morfologi masing-masing sampel ditunjukkan pada Gambar 4.21. Secara umum, morfologi dari sampel ZSM-5 hampir sama, dimana morfologi kristalnya berbentuk kubus dan ada partikel yang tidak beraturan. Morfologi dari ketiga sampel tidak jauh berbeda meskipun masing-masing sampel memiliki perbedaan suhu *aging* pada saat sintesis, tetapi jumlah partikel yang tidak beraturan semakin meningkat. Hal ini sesuai dengan data pada Tabel 4.5 dimana kristalinitas dari sampel berubah seiring dengan peningkatan waktu *aging*. Perubahan kristalinitas ini diperkirakan akibat dari peningkatan jumlah partikel tidak beraturan yang ada dalam sampel. Partikel tidak beraturan ini adalah partikel aluminosilikat amorf yang muncul akibat reaksi antara alumina dan silika pada situasi basa dan membentuk fase stabil (Ye dkk., 2017). Ukuran butiran pada Gambar 4.21 terlihat mengalami perubahan seiring dengan peningkatan suhu *aging*. Ukuran butiran terlihat mengalami penurunan pada suhu 50°C kemudian mengalami kenaikan lagi pada suhu 70°C, namun ukurannya lebih kecil dibandingkan dengan suhu 30°C. Hasil ini sesuai dengan data pada Tabel 4.5 dimana ukuran partikel dari sampel TOH-30-12, TOH-50-12 dan TOH-70-12 masing-masing adalah 84,95; 66,44 dan 70,29 nm.

Instrumen SEM yang dilengkapi dengan EDX dapat digunakan untuk mengetahui komposisi unsur-unsur yang terkandung dalam bahan yang diamati menggunakan SEM. EDX mengukur pancaran sinar X selama penembakan elektron pada SEM untuk menentukan komposisi kimia dalam skala mikro dan nano dimana setiap unsur akan mempunyai puncak yang spesifik (West, 2014). Hasil spektrum EDX sampel TOH-30-12, TOH-50-12 dan TOH-70-12 ditunjukkan pada Gambar 4.22. Hasil Karakterisasi SEM-EDX dari masing-masing sampel menunjukkan seperti yang diharapkan yaitu komposisi tertinggi terdiri dari Si, O, Al dan Na.



Gambar 4.21 Mikrograf dari sampel ZSM-5 hierarki dengan waktu *aging* 12 jam pada suhu 30, 50 dan 70°C



Gambar 4.22 Spektra EDX dari sampel ZSM-5 hierarki dengan waktu *aging* 12 jam pada suhu 30, 50 dan 70°C

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Padatan kristalin ZSM-5 hierarki telah berhasil disintesis dari *red mud* Pulau Bintan dengan dua tahap kristalisasi menggunakan TPAOH dan CTABr (*cetyltrimethylammonium bromide*) setelah perlakuan awal alkali fusi. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa semua sampel memiliki struktur MFI dengan kristalinitas yang dipengaruhi oleh adanya amorf. Hasil karakterisasi XRD sudut pendek menunjukkan adanya pori teratur pada sampel TOH-30-24. Hasil karakterisasi spektroskopi inframerah (FTIR) dari semua sampel memiliki puncak pada bilangan gelombang 550 cm^{-1} menunjukkan bahwa cincin rangkap pentasil yang menjadi karakteristik dari ZSM-5 telah terbentuk. Sementara itu, berdasarkan karakterisasi SEM-EDX semua sampel ZSM-5 memiliki morfologi yang serupa yaitu kubus dan partikel dengan ukuran tidak teratur.

Karakterisasi adsorpsi-desorpsi nitrogen menunjukkan terbentuknya kombinasi pori berukuran mikro dan meso. Secara umum semakin lama waktu *aging* menyebabkan luas permukaan mesopori (S_{meso}) menjadi berkurang, namun volume pori meso (V_{meso}) meningkat. Struktur pori teratur diperoleh pada sampel TOH-30-24 dengan luas permukaan meso (S_{meso}) $42,15\text{ m}^2/\text{g}$, volume pori meso (V_{meso}) $0,26\text{ cm}^3/\text{g}$ dan diameter pori $3,71\text{ nm}$.

5.2 Saran

Pada penelitian selanjutnya perlu dilakukan optimasi pada suhu dan waktu kristalisasi sehingga dapat diperoleh ZSM-5 hierarki dari *red mud* Pulau Bintan dengan pori seragam dan luas permukaan meso yang lebih besar.

“halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullahi, T., Harun, Z., & Othman, M. H. (2017). A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. *Advanced Powder Technology*, 28(8), 1827-1840.
- Adamson, A. (1990). *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Ayele, L., Pérez-Pariente, J., Chebude, Y., & Díaz, I. (2016). Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin. *Applied Clay Science*, 132, 485-490.
- Baerlocher, C., McCusker, L. B., & Olson, D. H. (2007). *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier.
- Balbuena, P. B., & Gubbins, K. E. (1992). Classification of adsorption behavior: simple fluids in pores of slit-shaped geometry. *Fluid Phase Equilibria*, 76, 21-35.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., (1992), "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared With Liquid Crystal Templates", *Journal American Chemical Society*, 114, 27, 10834-10843.
- Belviso, C., Agostinelli, E., Belviso, S., Cavalcante, F., Pascucci, S., Peddis, D., et al. (2015). Synthesis of magnetic zeolite at low temperature using a waste material mixture: Fly ash and red mud. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 208-216.
- Bérubé, F. dan Kaliaguine, S. (2008), "Calcination and Thermal Degradation Mechanisms of Triblock Copolymer Template in SBA-15 Materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 115, 469-479.
- Bogatyrev, B. A., & Zhukov, V. V. (2009). Bauxite Provinces of the World. *Geology of Ore Deposits*, 51(5), 339-355.
- Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2012). *Handbook of hydrothermal technology*. New York: William Andrew Publishing, LLC.

- Carneiro, J., Tobaldi, D. M., Hajjaji, W., Capela, M. N., Novais, R. M., Seabra, M. P., et al. (2018). Red mud as a substitute coloring agent for the hematite pigment. *Ceramics International*, 44, 4211-4219.
- Choo, H., Lim, S., Lee, W., & Lee, C. (2016). Compressive strength of one-part alkali activated fly ash using red mud. *Construction and Building Materials*, 125, 21–28.
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company.
- Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2003). The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. *Chemical Reviews*, 103(3), 663-702.
- Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(1-2), 1-78.
- Davis, M. E., & Lobo, R. F. (1992). Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, 4(4), 756-768.
- Dawam, A. A. (2017). *Aluminosilikat Mesopori dari Red Mud sebagai Katalis Esterifikasi Asam Lemak Bebas dalam Minyak Kemiri Sunan*. Surabaya: Tesis Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Deihimi, N., Irannajad, M., & Rezai, B. (2018). Characterization studies of red mud modification processes as adsorbent for enhancing ferricyanide removal. *Journal of environmental management*, 206, 266-275.
- Evans, K. (2016). The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(4), 316–331.
- Feliczak-Guzik, A. (2018). Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 259, 33-45.
- Feng, H., Li, C., dan Shan, H., (2009), "In-Situ Synthesis and Catalytic Activity of ZSM-5 Zeolite", *Applied Clay Science*, 42, 439–445.
- Feng, Y., Wu, D., Liao, C., Deng, Y., Zhang, T., & Shih, K. (2016). Red mud powders as low-cost and efficient catalysts for persulfate activation:

- Pathways and reusability of mineralizing sulfadiazine. *Separation and Purification Technology*, 167, 136-145.
- Gautam, M., Pandey, B., & Agrawal, M. (2018). Identification of indicator species at abandoned red mud dumps in comparison to residential and forest sites, accredited to soil properties. *Ecological Indicators*, 88, 88-102.
- Goncalves, M. L., Dimitrov, L. D., Jordao, M. H., Wallau, M., & Urquieta-Gonzalez, E. A. (2008). Synthesis of mesoporous ZSM-5 by crystallisation of aged gels in the presence of cetyltrimethylammonium cations. *Catalysis Today*, 133, 69-79.
- Gök, A., Omastova, M., & Proke, J. (2007). "Synthesis and Characterization of Red Mud/Polyaniline Composites: Electrical Properties and Thermal Stability". *European Polymer Journal* , 43, 2471-2480
- Hamdan, H., 1992, "Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification", Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur
- Hamid, A. (2015a). *Sintesis ZSM-5 Mesopori dari Kaolin dan Silika Koloid dengan Dua Tahap Kristalisasi : Pengaruh Suhu dan Waktu Aging*. Surabaya: Tesis Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Hamid, A., Prasetyoko, D., & Suprpto, S. (2015b). Formation of Mesoporous ZSM-5 from Natural Kaolin and Colloidal Silica with Two-Step Crystallization. *Proceeding of International Conference On Research, Implementation And Education 2015* (hal. C1-C10). Yogyakarta: Faculty of Mathematics and Natural Sciences Yogyakarta State University.
- Hind, A. R., Bhargava, S. K., & Grocott, S. C. (1999). The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 146(1-3), 359-374.
- Jin, L., Liu, S., Xie, T., Wang, Y., Guo, X., & Hu, H. (2014). Synthesis of hierarchical ZSM-5 by cetyltrimethylammonium bromide assisted self-assembly of zeolite seeds and its catalytic performances. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 113(2), 575-584.
- Johnson, E. B., & Arshad, S. E. (2014). Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: a review. *Applied Clay Science*, 97, 215-221.

- Kadja, G. T., Fabiani, V. A., Aziz, M. H., Fajar, A. T., Prasetyo, A., Suendo, V., et al. (2017). The effect of structural properties of natural silica precursors in the mesopore-free synthesis of hierarchical ZSM-5 below 100 °C. *Advanced Powder Technology*, 28(2), 443-452.
- Kazemian, H., Naghdali, Z., Kashani, T. G., & Farhadi, F. (2010). Conversion of high silicon fly ash to Na-P1 zeolite: alkaline fusion followed by hydrothermal crystallization. *Advanced Powder Technology*, 21(3), 279-283.
- Khalfaoui, M., Knani, S., Hachicha, M. A., & Lamine, A. B. (2003). New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. *Journal of colloid and interface science*, 263(2), 350-356.
- Klauber, C., Gräfe, M., & Power, G. (2011). Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization. *Hydrometallurgy*, 108(1-2), 11-32.
- Kloprogge, J. T., Ruan, H. D., & Frost, R. L. (2002). Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspor. *Journal of materials science*, 37(6), 1121-1129.
- Kokotailo, G. T., Lawton, S. L., Olson, D. H., & Meier, W. M. (1978). Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, 272(5652), 437.
- Koohsaryan, E., & Anbia, M. (2016). Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(4), 447-467.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Kim, J. M., & Ryoo, R. (1999). Characterization of highly ordered MCM-41 silicas using X-ray diffraction and nitrogen adsorption. *Langmuir*, 15(16), 5279-5284.
- Liu, S., Guan, X., Zhang, S., Dou, Z., Feng, C., Zhang, H., et al. (2017). Sintered bayer red mud based ceramic bricks: Microstructure evolution and alkalis immobilization mechanism. *Ceramics International*, 43(15), 13004-13008.
- Liu, W., Chen, X., Li, W., Yu, Y., & Yan, K. (2014). Environmental assessment, management and utilization of red mud in China. *Journal of Cleaner Production*, 84, 606-610.

- Liu, W., Yang, J., & Xiao, B. (2009). Review on treatment and utilization of bauxite residues in China. *International Journal of Mineral Processing*, 93(3-4), 220-231.
- Man, K., Zhu, Q., Li, L., Liu, C., & Xing, Z. (2017). Preparation and performance of ceramic filter material by recovered silicon dioxide as major leached component from red mud. *Ceramics International*, 43(10), 7565-7572.
- Masters, A. F., & Maschmeyer, T. (2011). Zeolites—From curiosity to cornerstone. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(2-3), 423-438.
- Mezni, M., Hamzaoui, A., Hamdi, N., & Srasra, E. (2011). Synthesis of zeolites from the low-grade Tunisian natural illite by two different methods. *Applied Clay Science*, 52(3), 209-218.
- Milina, M., Mitchell, S., Michels, N., Kenvin, J., & Pérez-Ramírez, J. (2013). Interdependence between porosity, acidity, and catalytic performance in hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by post-synthetic modification. *Journal of Catalysis*, 308, 398–407.
- Missengue, R. N., Losch, P., Sedres, G., Musyoka, N. M., Fatoba, O. O., Louis, B., et al. (2017). Transformation of South African coal fly ash into ZSM-5 zeolite and its application as an MTO catalyst. *Comptes Rendus Chimie*, 20(1), 78-86.
- Mohiuddin, E., Isa, Y. M., Mdleleni, M. M., & Key, D. (2017). Effect of kaolin chemical reactivity on the formation of ZSM-5 and its physicochemical properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 237, 1-11.
- Mozgawa, W., Handke, M., Jastrzebski, W. , (2004), “Vibrational Spectra of Aluminosilicate Structural Clusters”, *Journal of Molecular Structure*, 704, 247–257.
- Narayanan, S., Vijaya, J. J., Sivasanker, S., Yang, S., & Kennedy, L. J. (2014). Hierarchical ZSM-5 catalyst synthesized by a Triton X-100 assisted hydrothermal method. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(11), 1892-1899.
- Nath, H., & Sahoo, A. (2018). Red Mud and Its Applicability in Fluoride Abatement. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2207-2215.
- Niu, Y., Tan, H., & Hui, S. E. (2016). Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash

- fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. *Progress in Energy and Combustion Science*, 52, 1-61.
- Ojha, K., Pradhan, N.C., Samanta, A.N. (2004). Zeolite from fly ash: Synthesis and Characterization. *Material Science*. 27, 555-564.
- Oliveira, A. A., Gusevskaya, E. V., & Moura, F. C. (2017). Red mud based gold catalysts in the oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen. *Catalysis Today*, 289, 89-95.
- Ozdemir, O. D., & Piskin, S. (2017). A Novel Synthesis Method of Zeolite X From Coal Fly Ash: Alkaline Fusion Followed by Ultrasonic-Assisted Synthesis Method. *Waste and Biomass Valorization*, 1-12.
- Patdhanagul, N., Srithanratana, T., Rangsiwatananon, K., & Hengrasmee, S. (2010). Ethylene adsorption on cationic surfactant modified zeolite NaY. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1-3), 97-102.
- Perego, C., & Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis today*, 34(3-4), 281-305.
- Power, G., Gräfe, M., & Klauber, C. (2011). Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy*, 108, 33–45.
- Prasetyoko, D., Fanzuri, H., Ni'mah, Y. L., & Fadlan, A. (2016). *Karakterisasi Padatan Difraksi Sinar X, Spektroskopi SEM, Analisis Termal, Struktur Pori Edisi 1*. Yogyakarta.
- Qoniah, I. (2014). *Sintesis dan Karakterisasi ZSM-5 Hirarkis dari Kaolin Bangka Belitung : Optimasi Suhu dan Waktu Hidrotermal dengan Metode Taguchi*. Surabaya: Tesis Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Rahimi, N., & Karimzadeh, R. (2011).). Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Applied Catalysis A: General*, 398(1-2), 1-17.
- Ramdhani, E. P., Suprpto, S., Prasetyoko, D., & Hartati, H. (2015). Synthesis of Mesoporous Alumina from Red Mud. *Proceeding of International Conference On Research, Implementation And Education 2015* (hal. C27-C34). Yogyakarta: Faculty of Mathematics and Natural Sciences Yogyakarta State University.

- Rath, D., Nanda, B., & Parida, K. (2017). Sustainable nano composite of mesoporous silica supported red mud for solar powered degradation of aquatic pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 6137-6147.
- Rustam, R., Ediati, R., Septiyana, B., Zein, Y. M., Bahruji, H., Qoniah, I., et al. (2017). Direct synthesis of ZSM-5 from kaolin and the influence of organic template. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 13(2), 137-142.
- Schneider, P. (1995). Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. *Applied Catalysis A: General*, 129(2), 157-165.
- Schwieger, W., Machoke, A. G., Weissenberger, T., Inayat, A., Selvam, T., Klumpp, M., et al. (2016). Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. *Chemical Society Reviews*, 45(12), 3353-3376.
- Scribot, C., Maherzi, W., Benzerzour, M., Mamindy-Pajany, Y., & Abriak, N. E. (2018). A laboratory-scale experimental investigation on the reuse of a modified red mud in ceramic materials production. *Construction and Building Materials*, 163, 21-31.
- Senthil, M., Visagavel, K., Saravanan, C. G., & Rajendran, K. (2016). Investigations of red mud as a catalyst in Mahua oil biodiesel production and its engine performance. *Fuel Processing Technology*, 149, 7-14.
- Serrano, D. P., Pinnavaia, T. J., Aguado, J., Escola, J. M., Peral, A., & Villalba, L. (2014). Hierarchical ZSM-5 zeolites synthesized by silanization of protozeolitic units: Mediating the mesoporosity contribution by changing the organosilane type. *Catalysis Today*, 227, 15-25.
- Sibilia, P. (1996). *Guide To Material Characterization and Chemical Analysis 2nd edition*. New York: John Wiley-VCH.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds 7th ed.* New Jersey: John Wiley & Son, Inc.
- Smitha, S., Shajesh, P., Aravind, P.R., Rajesh, K.S., Pillai, P. K., Warriar, K.G.K., (2006), "Effect of Aging Time and Concentration of Aging Solution on The

- Porosity Characteristics of Subcritically Dried Silica Aerogels”, *Microporous and Mesoporous Material*, 91, 286-292
- Snars, K., Gilkes, R., & Wong, M. (2004). "The Liming Effect of Bauxite Processing Residue (Red Mud) on Sandy Soils". *Aust. J. Soil Res.* , 42 (3), 321–328
- Soltanali, S., Halladj, R., Rashidi, A., Bazmi, M., (2014), “Mixed templates application in ZSM-5 nanoparticles synthesis: Effect on the size, crystallinity, and surface area”, *Advanced Powder Technology*, 25, 1767–1771.
- Song, G., Xue, D., Xue, J., & Li, F. (2017). Synthesis and catalytic characterization of ZSM-5 zeolite with uniform mesopores prepared in the presence of a novel organosiloxane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 248, 192-203.
- Sun, L., Wang, Y., Chen, H., Sun, C., Meng, F., Gao, F., et al. (2018). Direct synthesis of hierarchical ZnZSM-5 with addition of CTAB in a seeding method and improved catalytic performance in methanol to aromatics reaction. *Catalysis Today*.
- Sushil, S., & Batra, V. S. (2008). Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81(1-2), 64-77.
- Tao, H., Yang, H., Liu, X., Ren, J., Wang, Y., Lu, G., (2013), “Highly Stable Hierarchical ZSM-5 Zeolite with Intra- and Inter-Crystalline Porous Structures”, *Chemical Engineering Journal*, 225, 686–694.
- Treacy, M. M., & Higgins, J. B. (2001). Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Published on behalf of the Structure Commission of the ‘International Zeolite Association’. . *Powder Patterns*, 203, 204.
- Urík, M., Bujdoš, M., Milová-Žiaková, B., Mikušová, P., Slovák, M., & Matúš, P. (2015). Aluminium leaching from red mud by filamentous fungi. *Journal of inorganic biochemistry*, 152, 154-159.
- Wahyuni, T. (2009), “Pengaruh Suhu Fusi Terhadap Pembentukan Zeolit A Dari Abu Layang Batubara Paiton.” Surabaya: Tugas Akhir Institut Teknologi Sepuluh Nopember

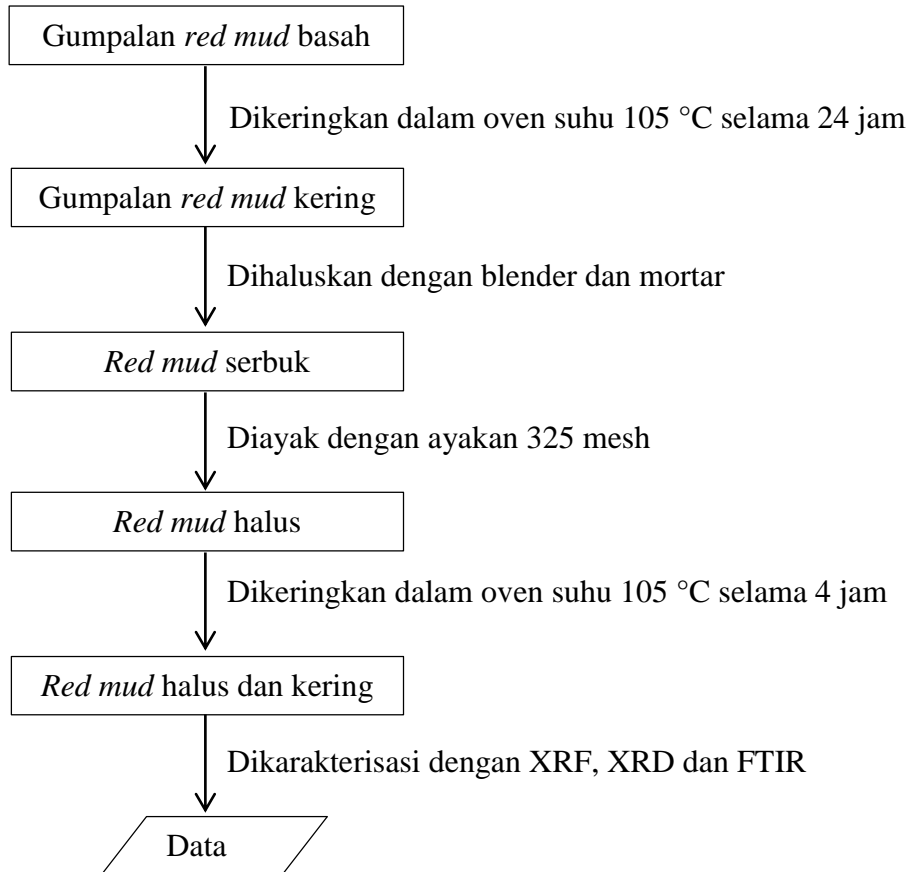
- Wajima, T., & Ikegami, Y. (2009). Synthesis of crystalline zeolite-13X from waste porcelain using alkali fusion. *Ceramics International*, 35(7), 2983-2986.
- Wang, Q., Han, W., Hu, H., Lyu, J., Xu, X., Zhang, Q., et al. (2017a). Influence of the post-treatment of HZSM-5 zeolite on catalytic performance for alkylation of benzene with methanol. *Chinese journal of chemical engineering*, 25(12), 1777-1783.
- Wang, Q., Xu, S., Chen, J., Wei, Y., Li, J., Fan, D., et al. (2014). Synthesis of mesoporous ZSM-5 catalysts using different mesogenous templates and their application in methanol conversion for enhanced catalyst lifespan. *RSC Advances*, 4(41), 21479-21491.
- Wang, Y., Ma, J., Ren, F., Du, J., & Li, R. (2017b). Hierarchical architectures of ZSM-5 nanocrystalline aggregates with particular catalysis for lager molecule reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 240, 22-30.
- Wang, Z. L. (2000). Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 1153-1175.
- West, A. (1984). *Solid State Chemistry and Its Applications*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Whyman, R. (1994). *Applied Organometallic Chemistry and Catalysis*. New York: Oxford University Press.
- Wu, Y., Ren, X., & Wang, J. (2008). Effect of microwave-assisted aging on the static hydrothermal synthesis of zeolite MCM-22. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1-3), 386-393.
- Wulandari, F. (2016), "Sintesis Dan Karakterisasi Aluminosilikat Mesopori Dari Red Mud Pulau Bintan Sebagai Sumber Alumina". Surabaya: Tesis Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., & Chen, J. (2007). *Structural of Chemistry of Microporous Materials*. Singapore: John Wiley and Sons Pte Ltd.
- Xue, S., Zhu, F., Kong, X., Wu, C., Huang, L., Huang, N., et al. (2016). A Review of the Characterization and Revegetation of Bauxite Residues (Red mud). *Environmental Science and Pollution Research*, 23(2), 1120-1132.

- Xue, T., Liu, H., Zhang, Y., Wu, H., Wu, P., & He, M. (2017). Synthesis of ZSM-5 with hierarchical porosity: In-situ conversion of the mesoporous silica-alumina species to hierarchical zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 242, 190-199.
- Yang, J., Yu, S., Hu, H., Zhang, Y., Lu, J., Wang, J., et al. (2011). Synthesis of ZSM-5 hierarchical microsphere-like particle by two stage varying temperature crystallization without secondary template. *Chemical engineering journal*, 166(3), 1083-1089.
- Yang, Y., Wang, X., Wang, M., Wang, H., & Xian, P. (2015). Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid. *Hydrometallurgy*, 157, 239-245.
- Ye, N., Chen, Y., Yang, J., Liang, S., Hu, Y., Hu, J., et al. (2017). Transformations of Na, Al, Si and Fe species in red mud during synthesis of one-part geopolymers. *Cement and Concrete Research*, 101, 123-130.
- Yu, D. K., Fu, M. L., Yuan, Y. H., Song, Y. B., Chen, J. Y., & Fang, Y. W. (2016). One-step synthesis of hierarchical-structured ZSM-5 zeolite. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 44(11), 1363-1369.
- Zhang, K., & Ostraat, M. L. (2016). Innovations in hierarchical zeolite synthesis. *Catalysis Today*, 264, 3-15.
- Zhou, J., Liu, Z., Li, L., Wang, Y., Gao, H., Yang, W., et al. (2013). Hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with increased external surface acid sites and high catalytic performance in o-xylene isomerization. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(7), 1429-1433.
- Zhu, D. Q., Chun, T. J., Jian, P., & Zhen, H. E. (2012). Recovery of iron from high-iron red mud by reduction roasting with adding sodium salt. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 19(8), 1-5.
- Zhu, Y., Hua, Z., Song, Y., Wu, W., Zhou, X., Zhou, J., et al. (2013). Highly chemoselective esterification for the synthesis of monobutyl itaconate catalyzed by hierarchical porous zeolites. *Journal of catalysis*, 299, 20-29.
- Zhu, X., Wu, L., Magusin, P. C., Mezari, B., & Hensen, E. J. (2015). ZSM-5, On the synthesis of highly acidic nanolayered. *Journal of Catalysis*, 327, 10-21.

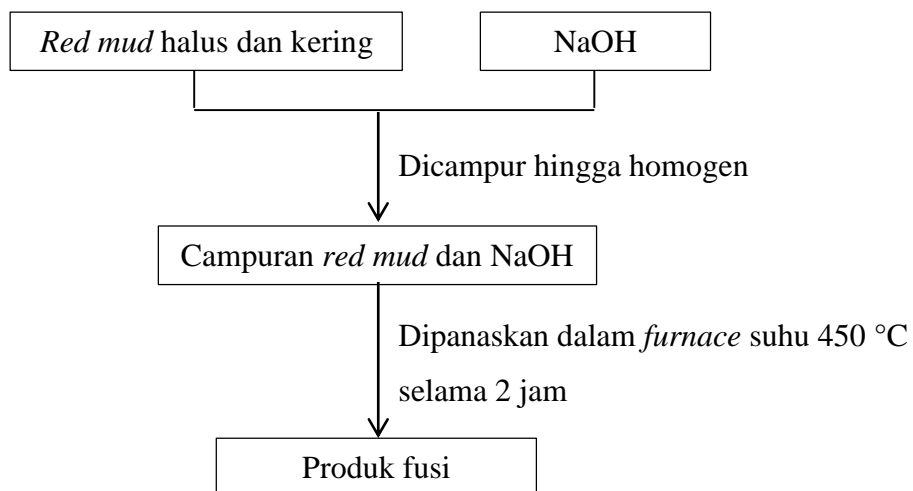
LAMPIRAN

LAMPIRAN A : SKEMA KERJA

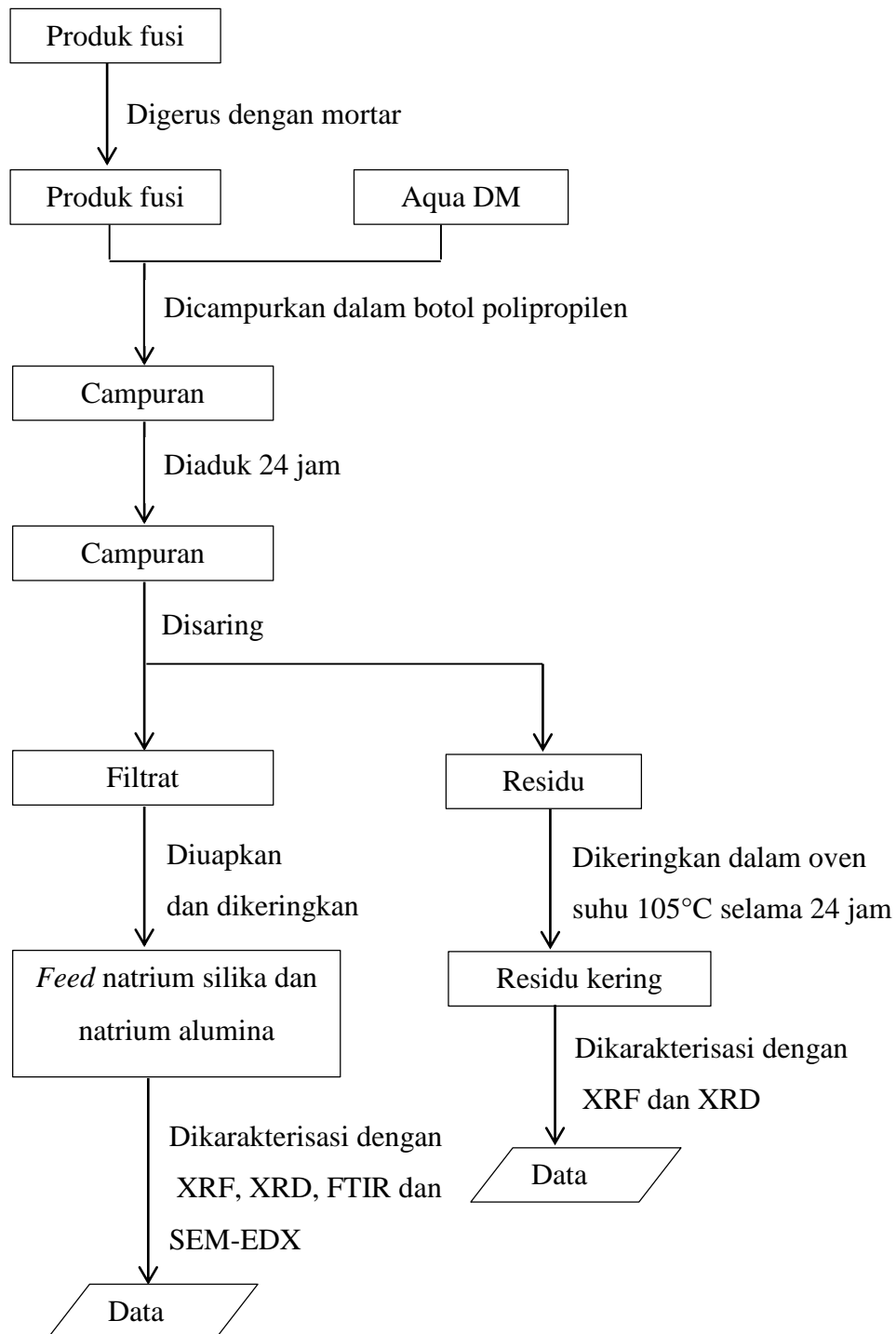
1. Preparasi Sampel *Red Mud*



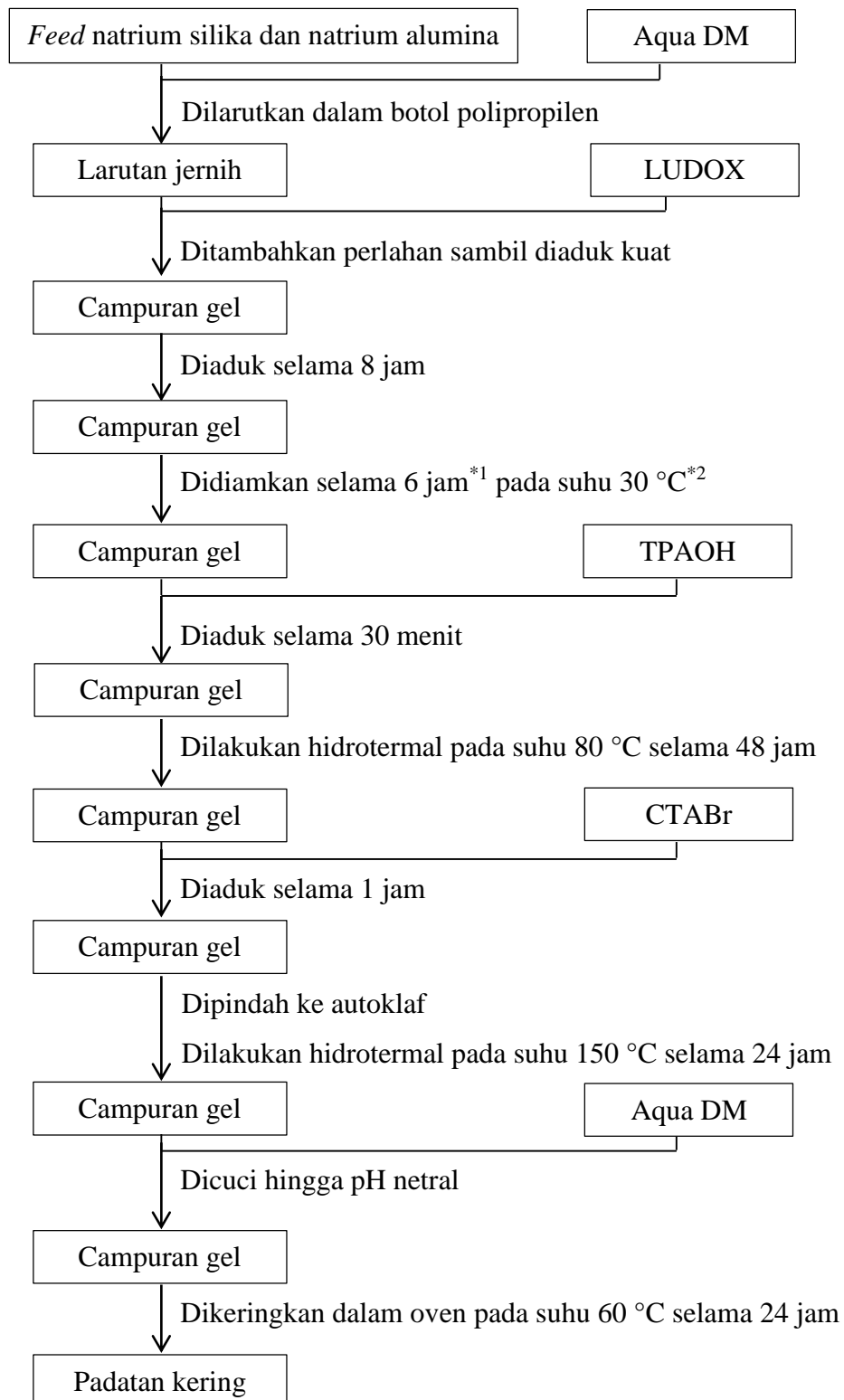
2. Reaksi Alkali Fusi *Red Mud* dan NaOH



3. Ekstraksi dan Pembuatan *Feed* Natrium Aluminat dan Natrium Silikat

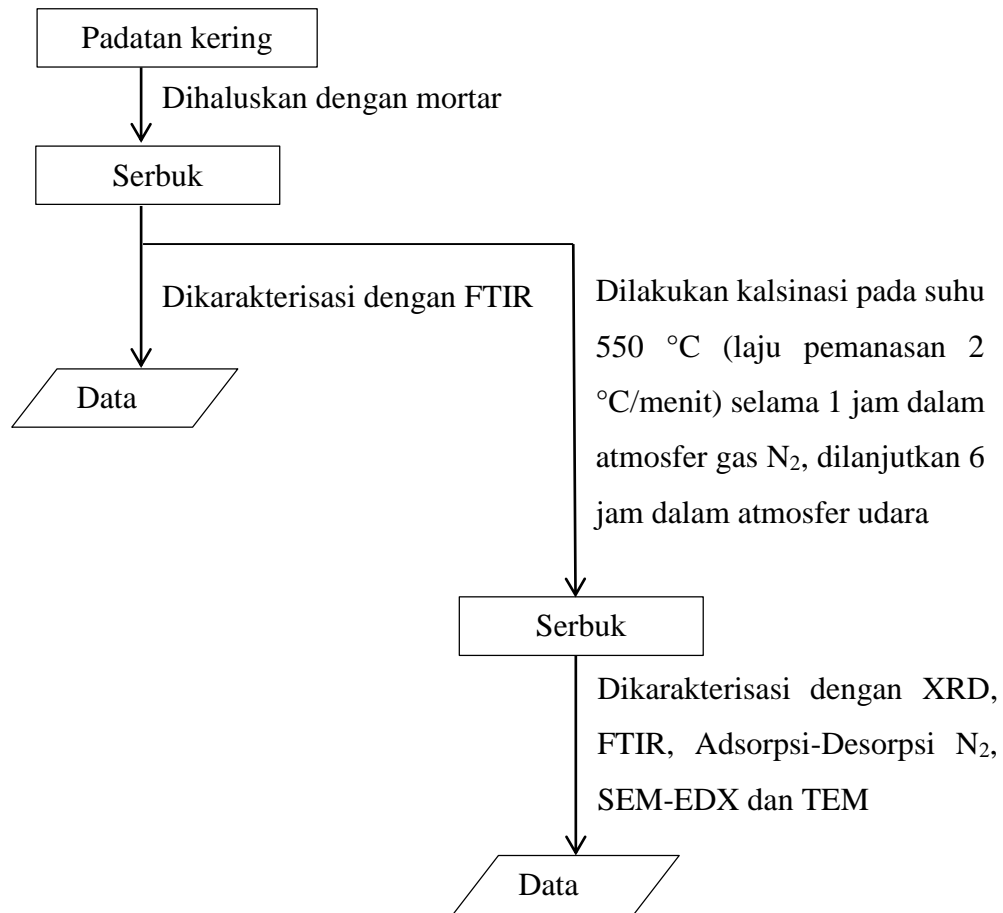


4. Sintesis ZSM-5 dari *Red Mud*



*1 dilakukan variasi waktu 6, 12 dan 24 jam

*2 dilakukan variasi 30, 50 dan 70 °C



LAMPIRAN B : PERHITUNGAN

Perhitungan Komposisi Molar Sintesis ZSM-5 Hierarki

- Bahan-bahan dan komposisi bahan yang digunakan pada sintesis ZSM-5 hierarki ini antara lain:

1. *Feed* hasil proses alkali fusi dari *red mud*

Terdiri dari : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 50,5\%$

$\text{SiO}_2 = 15,5\%$

2. Silika koloid, SiO_2 , (LUDOX), massa relatif (MR) = 60 gram/mol

Terdiri dari : $\text{SiO}_2 = 30\%$

$\text{H}_2\text{O} = 70\%$

3. Akuades, H_2O , MR = 18 gram/mol

4. TPAOH, MR = 203,37 gram/mol

Terdiri dari : $\text{TPA}^+ = 40\%$

$\text{H}_2\text{O} = 60\%$

5. CTABr, MR = 364,45 gram/mol

- Perbandingan komposisi molar ZSM-5 hierarki:

100 SiO_2 : 2 Al_2O_3 : 1800 H_2O : 20 TPA

Penggunaan 1/800 resep dari perbandingan semula, sehingga komposisi molarnya menjadi :

0,125 SiO_2 : 0,0025 Al_2O_3 : 2,25 H_2O : 0,025 TPA

- Perhitungan massa yang dibutuhkan pada masing masing bahan yakni:

- **0,0025 mol Al_2O_3**

Massa Al_2O_3 yang dibutuhkan:

$$0,0025 \text{ mol} \times 102 \text{ g/mol} = 0,255 \text{ g}$$

% Al_2O_3 dalam *Feed* hasil proses alkali fusi dari *red mud* = 50,5 %

Maka massa *Feed* hasil proses alkali fusi dari *red mud* yang dibutuhkan :

$$\frac{\text{massa } \text{Al}_2\text{O}_3}{50,5\%} = \frac{0,255 \text{ g}}{50,5\%} = \mathbf{0,50495 \text{ g}}$$

- **0,125 mol SiO_2**

Massa SiO_2 yang dibutuhkan:

$$0,125 \text{ mol} \times 60 \text{ g/mol} = 7,5 \text{ g}$$

% SiO₂ dalam *Feed* hasil proses alkali fusi dari *red mud* = 15,5 %

Maka massa SiO₂ dalam *Feed* hasil proses alkali fusi dari *red mud*:

$$\begin{aligned} 15,5 \% \times \text{massa kaolin} &= 15,5 \% \times 1,159 \text{ g} \\ &= 0,07827 \text{ g} \end{aligned}$$

Sehingga massa SiO₂ yang diperlukan dari LUDOX :

Massa total SiO₂ - massa SiO₂ Kaolin =

$$7,5 - 0,07827 = 7,42173 \text{ g}$$

% SiO₂ dalam LUDOX = 30 %

Maka massa LUDOX yang diperlukan:

$$\frac{\text{massa SiO}_2}{30 \%} = \frac{7,42173 \text{ g}}{30 \%} = \mathbf{24,7390 \text{ g}}$$

- **0,025 mol TPAOH**

Massa TPAOH yang dibutuhkan :

$$0,025 \text{ mol} \times 203,36 \text{ g/mol} = \mathbf{5,08425 \text{ g}}$$

$$40\% \times 5,08425 \text{ g} = 2,0337 \text{ g}$$

- **2,25 mol H₂O**

Massa H₂O yang dibutuhkan:

$$2,25 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} = 40,5 \text{ g}$$

% H₂O dalam LUDOX = 70 %

Maka massa H₂O dalam LUDOX:

$$70 \% \times 24,7390 \text{ g} = 17,31737 \text{ g}$$

Massa H₂O dalam TPAOH = 60%

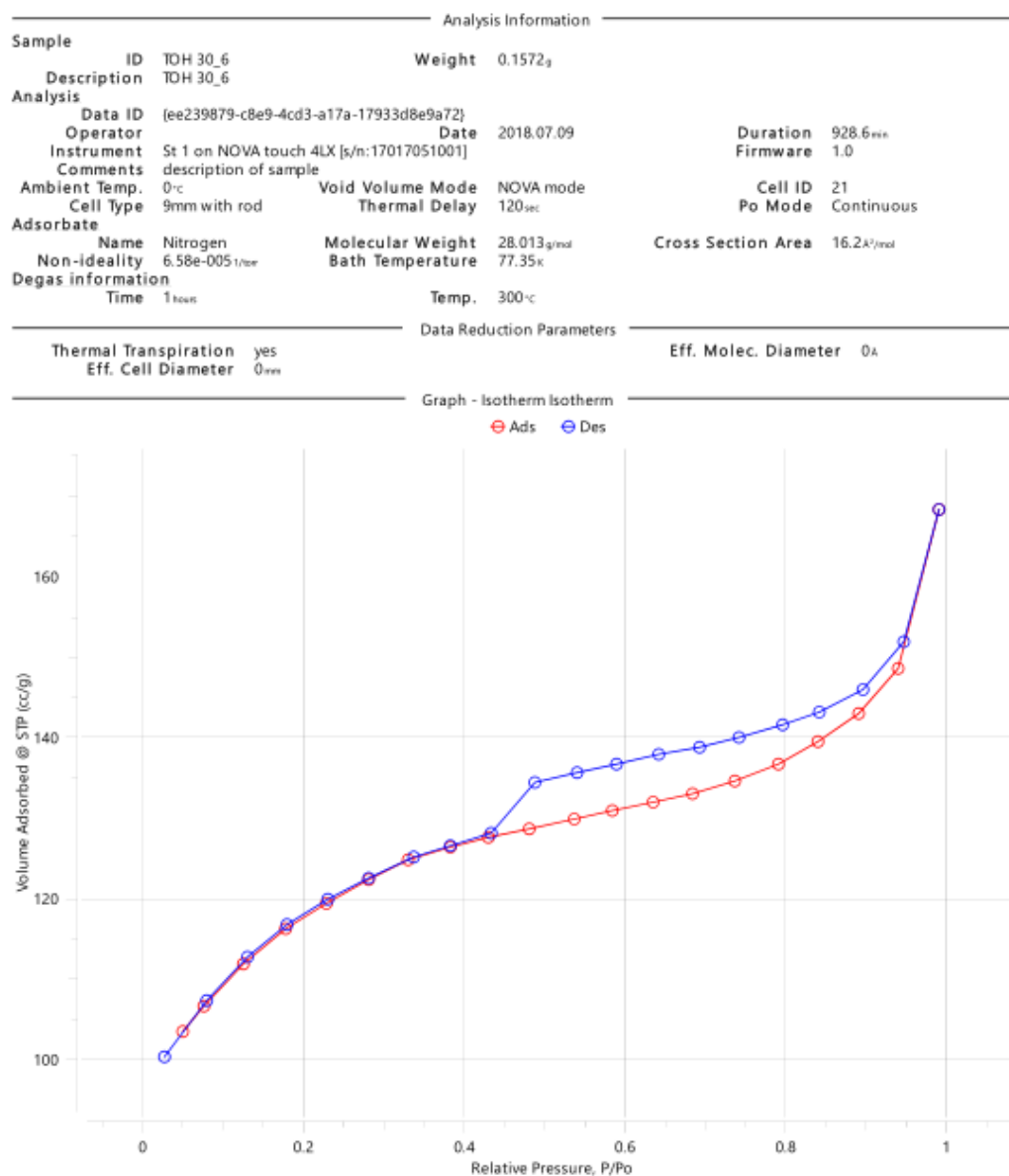
$$60\% \times 5,08425 \text{ g} = 3,05055 \text{ g}$$

Jadi masa H₂O yang perlu ditambahkan:

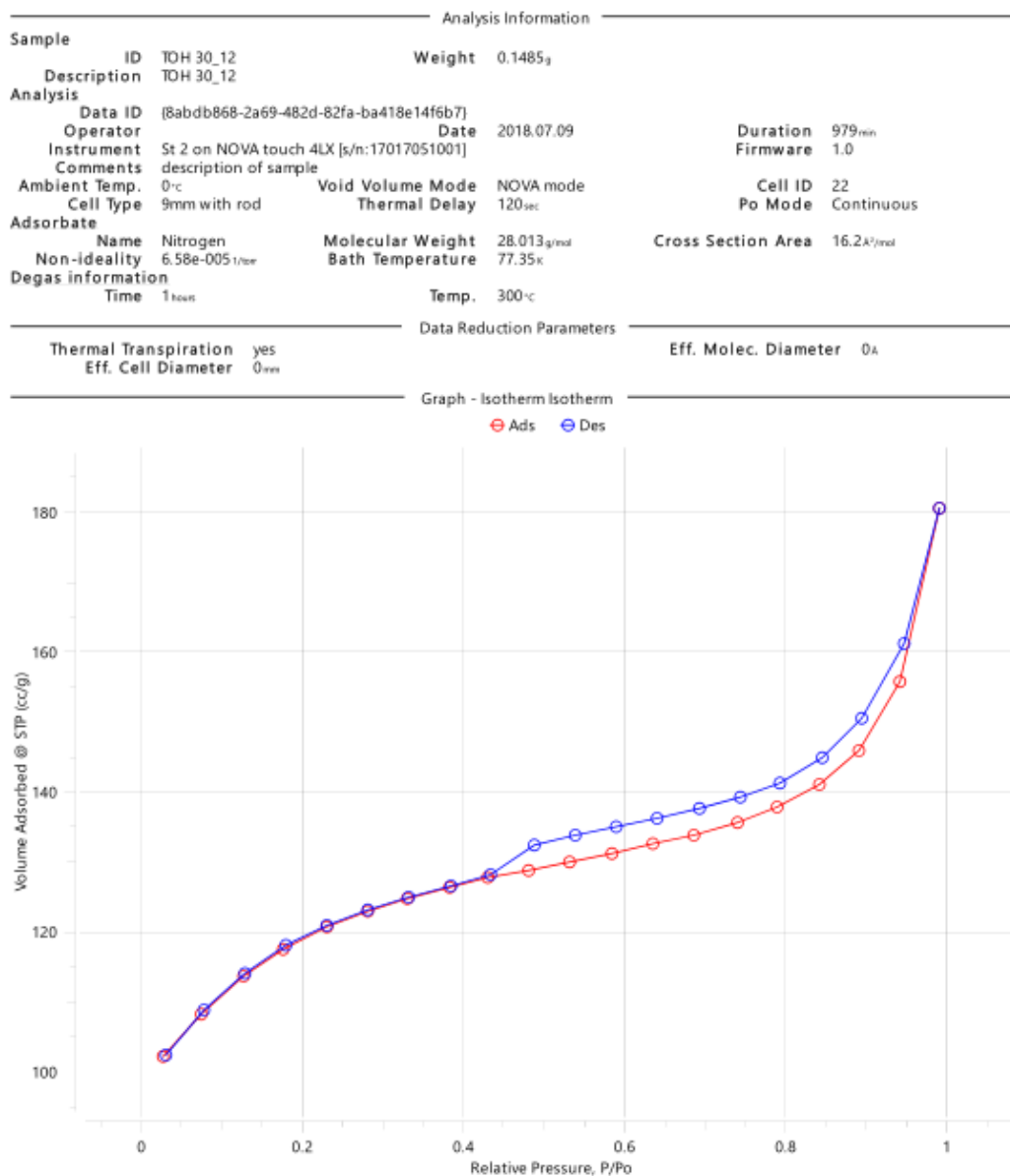
$$40,5 - 17,31737 \text{ g} - 3,05055 \text{ g} = \mathbf{20,13208 \text{ g}}$$

LAMPIRAN C : GRAFIK ISOTERM LINIER

C.1 TOH-30-6

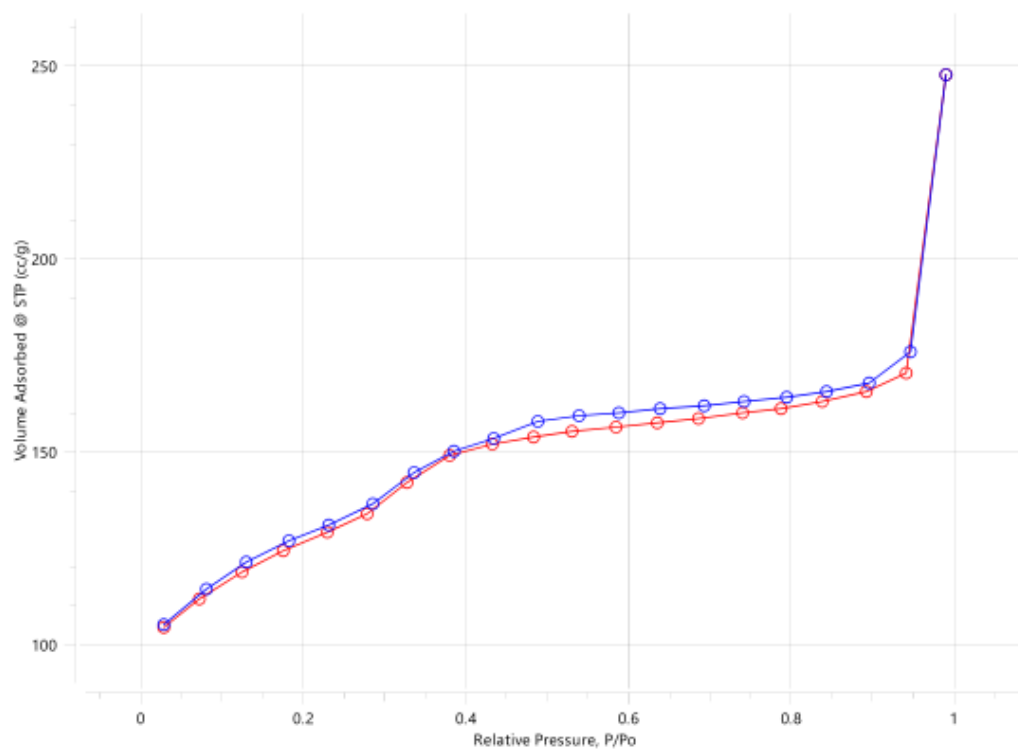


C.2 TOH-30-12



C.3 TOH-30-24

			Analysis Information		
Sample ID	TOH 30_24	Weight	0.1511g		
Description	TOH 30_24				
Analysis Data ID	{2e1ed775-c5b5-422d-b15a-017ab22e29cd}				
Operator		Date	2018.07.09	Duration	1033.5min
Instrument	St 3 on NOVA touch 4LX [s/n:17017051001]			Firmware	1.0
Comments	description of sample				
Ambient Temp.	0°C	Void Volume Mode	NOVA mode	Cell ID	23
Cell Type	9mm with rod	Thermal Delay	120sec	Po Mode	Continuous
Adsorbate					
Name	Nitrogen	Molecular Weight	28.013g/mol	Cross Section Area	16.2Å²/mol
Non-ideality	6.58e-005 1/rev	Bath Temperature	77.35K		
Degas information					
Time	1 hour	Temp.	300°C		
			Data Reduction Parameters		
Thermal Transpiration	yes			Eff. Molec. Diameter	0Å
Eff. Cell Diameter	0mm				
			Graph - Isotherm Isotherm		
			⊖ Ads ⊕ Des		



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Blitar, 25 Oktober 1994 dan merupakan anak bungsu dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu TK Dharma Wanita II Gandekan, SDN Gandekan IV, SMPN I Srengat dan SMAN I Srengat. Penulis diterima di jurusan Kimia FMIPA ITS melalui SNMPTN Tulis pada tahun 2012 dan terdaftar dengan NRP 1412100064. Setelah mendapatkan gelar sarjananya, penulis melanjutkan studi S2 di Departemen Kimia Fakultas Ilmu Alam ITS dengan beasiswa *fresh graduate*. Penulis tercatat sebagai mahasiswa S2 Departemen Kimia-FIA angkatan 2016 dengan NRP 01211650010014. Selama masa studi, penulis pernah menjadi pemakalah dalam *International Seminar on Science and Technology* (ISST) 2017 dan *3rd International Seminar on Chemistry* (ISoC) 2018. Pada masa akhir studi, penulis melakukan penelitian mengenai Sintesis ZSM-5 Hierarki dari *Red Mud* Pulau Bintan: Pengaruh Suhu dan Waktu *Aging* terhadap Pembentukan Struktur Pori. Penelitian yang dilakukan penulis dibawah bimbingan Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. dan Dr. Djoko Hartanto, M.Si.

Email : omitaris.ki.or@gmail.com

Telp. : 0813-5719-9171